OIPE JC139
JAN 16 2004
PATENT & TRADEMARK OFFICE

02910.000092

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

| | | |
|---|---|---|
| In re Application of: | ) | |
| | : | Examiner: Not Yet Assigned |
| SHINYA YACHI, ET AL. | ) | |
| | : | Group Art Unit: Unassigned |
| Application No.: 10/676,463 | ) | |
| | : | |
| Filed: October 2, 2003 | ) | |
| | : | |
| For: SILICA FINE PARTICLE, TONER, TWO-COMPONENT DEVELOPER AND IMAGE FORMING METHOD | ) | |
| | : | January 15, 2004 |

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

In support of Applicant's claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of the following foreign application:

2002-290526, filed October 2, 2002

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

Attorney for Applicants

Registration No. 24947

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3800
Facsimile: (212) 218-2200

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: October 2, 2002

Application Number: JP 2002-290526

Applicant(s): CANON KABUSHIKI KAISHA

Dated this 21st day October of 2003

Commissioner,
Japan Patent Office Yasuo IMAI (Seal)

Certificate Issuance No. 2003-3086618

CFQ 00092
US

# 日本国特許庁
# JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: ２００２年１０月　２日

出願番号
Application Number: 特願２００２－２９０５２６

[ST. 10/C]: [ＪＰ２００２－２９０５２６]

出願人
Applicant(s): キヤノン株式会社

２００３年１０月２１日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 今井康夫

出証番号　出証特２００３－３０８６６１８

【書類名】　特許願
【整理番号】　4635036
【提出日】　平成14年10月 2日
【あて先】　特許庁長官殿
【国際特許分類】　G03G 9/08
G03G 13/08
【発明の名称】　トナーおよび画像形成方法
【請求項の数】　92
【発明者】
【住所又は居所】　東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
【氏名】　谷内　信也
【発明者】
【住所又は居所】　東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
【氏名】　御厨　裕司
【発明者】
【住所又は居所】　東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
【氏名】　野中　克之
【発明者】
【住所又は居所】　東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
【氏名】　渡辺　俊太郎
【特許出願人】
【識別番号】　000001007
【氏名又は名称】　キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】　100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】　渡辺　敬介

【電話番号】　03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】　100059410

【弁理士】

【氏名又は名称】　豊田　善雄

【電話番号】　03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】　100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】　山口　芳広

【電話番号】　03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】　004938

【納付金額】　21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】　明細書　1

【物件名】　図面　1

【物件名】　要約書　1

【包括委任状番号】　0101029

【プルーフの要否】　要

【書類名】　　明細書

【発明の名称】　トナーおよび画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項１】　像担持体と、像担持体面を帯電する帯電手段と、帯電処理された像担持体に静電潜像を形成する情報書き込み手段と、静電潜像に現像剤を供給し静電潜像を可視化する現像手段と、可視化した現像剤像を中間転写体を介してまたは介さずに転写材に転写する転写手段とを有する画像形成装置を用い画像形成を行う画像形成方法における現像剤に使用される外添剤であって、

該外添剤は少なくとも、疎水化処理されたシリカ微粉体（Ａ）を有し、

該シリカ微粉体（Ａ）は、レーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、少なくとも０．０４μｍ以上１μｍ未満と１μｍ以上１００μｍ未満の範囲にそれぞれピークを有し、全ピークに対する０．０４μｍ以上１μｍ未満の頻度比率が１０％乃至８０％であり、全ピークに対する２０μｍ以上２０００μｍ未満の頻度比率が１６％未満であることを特徴とする外添剤。

【請求項２】　該シリカ微粉体（Ａ）は、レーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、少なくとも０．０４μｍ以上１μｍ未満と１μｍ以上１００μｍ未満の範囲にそれぞれピークを有し、全ピークに対する０．０４μｍ以上１μｍ未満の頻度比率が２０％乃至７０％であり、全ピークに対する２０μｍ以上２０００μｍ未満の頻度比率が１２％未満であることを特徴とする請求項１に記載の外添剤。

【請求項３】　該シリカ微粉体（Ａ）は、レーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、１μｍ以上１００μｍ未満の範囲の最大ピークの半値幅が５μｍ乃至２５μｍであることを特徴とする請求項１又は２に記載の外添剤。

【請求項４】　該シリカ微粉体（Ａ）はレーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、１μｍ以上１００μｍ未満の範囲の最大ピークの半値幅が８μｍ乃至２０μｍであることを特徴とする請求項１又は２に記載の外添剤。

【請求項５】　該シリカ微粉体（Ａ）は、レーザー回折型粒度分布計による

体積平均粒度分布において、体積平均粒径が０．１μｍ乃至２０μｍであることを特徴とする請求項１乃至４のいずれかに記載の外添剤。

【請求項６】　該シリカ微粉体（Ａ）は、レーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、体積平均粒径が０．３μｍ乃至１２μｍであることを特徴とする請求項１乃至４のいずれかに記載の外添剤。

【請求項７】　該シリカ微粉体（Ａ）のＢＥＴ比表面積は３０（$m^2$／ｇ）以上１００（$m^2$／ｇ）未満であることを特徴とする請求項１乃至６のいずれかに記載の外添剤。

【請求項８】　該シリカ微粉体（Ａ）は、一次粒子が複数合一して形成される複合粒子を一部含んでいることを特徴とする請求項１乃至７のいずれかに記載の外添剤。

【請求項９】　該シリカ微粉体（Ａ）は、シランカップリング剤および／またはシリコーンオイルにより疎水化処理されていることを特徴とする請求項１乃至８のいずれかに記載の外添剤。

【請求項１０】　該シリカ微粉体（Ａ）はシランカップリング剤およびシリコーンオイルにより処理された後、分級工程および／または解砕工程行い製造されることを特徴とする請求項１乃至９のいずれかに記載の外添剤。

【請求項１１】　像担持体と、像担持体面を帯電する帯電手段と、帯電処理された像担持体に静電潜像を形成する情報書き込み手段と、静電潜像に現像剤を供給し静電潜像を可視化する現像手段と、可視化した現像剤像を中間転写体を介してまたは介さずに転写材に転写する転写手段とを有する画像形成装置を用い画像形成を行う画像形成方法において、

少なくともトナー粒子及び外添剤を有するトナーであって、

該トナー粒子は、重量平均粒径が４～９μｍであり、

該外添剤として少なくとも、疎水化処理されたシリカ微粉体（Ａ）を有し、

該シリカ微粉体（Ａ）は、レーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、少なくとも０．０４μｍ以上１μｍ未満と１μｍ以上１００μｍ未満の範囲にそれぞれピークを有し、全ピークに対する０．０４μｍ以上１μｍ未満の頻度比率が１０％乃至８０％であり、全ピークに対する２０μｍ以上２０００

μｍ未満の頻度比率が１６％未満であることを特徴とするトナー。

【請求項１２】　該シリカ微粉体（Ａ）は、レーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、少なくとも０．０４μｍ以上１μｍ未満と１μｍ以上１００μｍ未満の範囲にそれぞれピークを有し、全ピークに対する０．０４μｍ以上１μｍ未満の頻度比率が２０％乃至７０％であり、全ピークに対する２０μｍ以上２０００μｍ未満の頻度比率が１２％未満であることを特徴とする請求項１１に記載のトナー。

【請求項１３】　該シリカ微粉体（Ａ）は、レーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、１μｍ以上１００μｍ未満の範囲の最大ピークの半値幅が５μｍ乃至２５μｍであることを特徴とする請求項１１又は１２に記載のトナー。

【請求項１４】　該シリカ微粉体（Ａ）はレーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、１μｍ以上１００μｍ未満の範囲の最大ピークの半値幅が８μｍ乃至２０μｍであることを特徴とする請求項１１又は１２に記載のトナー。

【請求項１５】　該シリカ微粉体（Ａ）は、レーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、体積平均粒径が０．１μｍ乃至２０μｍであることを特徴とする請求項１１乃至１４のいずれかに記載のトナー。

【請求項１６】　該シリカ微粉体（Ａ）は、レーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、体積平均粒径が０．３μｍ乃至１２μｍであることを特徴とする請求項１１乃至１４のいずれかに記載のトナー。

【請求項１７】　該シリカ微粉体（Ａ）のＢＥＴ比表面積は３０（$m^2$／ｇ）以上１００（$m^2$／ｇ）未満であることを特徴とする請求項１１乃至１６のいずれかに記載のトナー。

【請求項１８】　該シリカ微粉体（Ａ）は、一次粒子が複数合一して形成される複合粒子を一部含んでいることを特徴とする請求項１１乃至１７のいずれかに記載のトナー。

【請求項１９】　該シリカ微粉体（Ａ）は、シランカップリング剤および／またはシリコーンオイルにより疎水化処理されていることを特徴とする請求項１

１乃至１８のいずれかに記載のトナー。

【請求項２０】　該シリカ微粉体（Ａ）はシランカップリング剤およびシリコーンオイルにより処理された後、分級工程および／または解砕工程行い製造されることを特徴とする請求項１１乃至１９のいずれかに記載のトナー。

【請求項２１】　該シリカ微粉体（Ａ）より一次粒子の平均長径が小さい微粉体（Ｂ）を少なくとも１種以上有することを特徴とする請求項１１乃至２０のいずれかに記載のトナー。

【請求項２２】　該微粉体（Ｂ）のＢＥＴ比表面積は１００（$m^2$／ｇ）以上２００（$m^2$／ｇ）未満であることを特徴とする請求項２１に記載のトナー。

【請求項２３】　該微粉体（Ｂ）の一次粒子の平均長径が１ｎｍ乃至５０ｎｍであることを特徴とする請求項２１又は２２に記載のトナー。

【請求項２４】　該微粉体（Ｂ）はアルミナ微粒子、チタニア微粒子、酸化ジルコニウム微粒子、酸化マグネシウム微粒子、シリカ微粒子およびそれらの複合微粒子からなるグループから選ばれることを特徴とする請求項２１乃至２３のいずれかに記載のトナー。

【請求項２５】　該微粉体（Ｂ）は少なくともシリコーンオイルにより処理されたシリカ微粒子および／または少なくともシランカップリング剤により処理された酸化チタンであることを特徴とする請求項２１乃至２４のいずれかに記載のトナー。

【請求項２６】　該トナーは、トナー粒子１００質量部に対し該シリカ微粉体（Ａ）を０．０５～１．０質量部有していることを特徴とする請求項２１乃至２５のいずれかに記載のトナー。

【請求項２７】　該トナーはトナー粒子１００質量部に対し該微粉体（Ｂ）を０．１～２．０質量部有していることを特徴とする請求項２１乃至２６のいずれかに記載のトナー。

【請求項２８】　該トナーに添加されるシリカ微粉体（Ａ）のオイルによる処理においてオイルの添加量は微粉体（Ａ）の原体１００質量部に対して３～３５質量部であることを特徴とする請求項２１乃至２７のいずれかに記載のトナー。

【請求項２９】　該トナーに添加されるシリカ微粉体（Ａ）のオイルによる処理においてオイルの添加量は微粉体（Ａ）の原体１００質量部に対して５～２５質量部であることを特徴とする請求項２１乃至２８のいずれかに記載のトナー。

【請求項３０】　該トナーは非磁性トナーであることを特徴とする請求項２１乃至２９のいずれかに記載のトナー。

【請求項３１】　該トナーのフロー式粒子像分析装置により測定される平均円形度が０．９５０乃至０．９９５であることを特徴とする請求項２１乃至３０のいずれかに記載のトナー。

【請求項３２】　該トナーのフロー式粒子像分析装置により測定される平均円形度が０．９６０乃至０．９９５であることを特徴とする請求項２１乃至３０のいずれかに記載のトナー。

【請求項３３】　該トナー粒子は、水系媒体中で生成されたものであることを特徴とする記載の請求項２１乃至３２のいずれかに記載のトナー。

【請求項３４】　該トナー粒子は、重合性モノマーおよび着色剤を少なくとも含有する重合性モノマー組成物を重合開始剤の存在下で、溶媒液中で重合する重合法によって製造されたものであることを特徴とする請求項２１乃至３３のいずれかに記載のトナー。

【請求項３５】　該トナーがキャリアとからなる二成分現像剤として使用され、該キャリアの体積平均による５０％径が１５乃至６０μｍ、ＳＦ－１が１００乃至１３０であることを特徴とする請求項２１乃至３４のいずれかに記載のトナー。

【請求項３６】　該キャリアは５０％粒径の２／３以下の粒径（２Ｄ／３≧）の粒子の含有量が５体積％以下であることを特徴とする請求項３５に記載のトナー。

【請求項３７】　該キャリアは、結着樹脂中に金属化合物を分散させたコアを持ち、コア表面を樹脂でコートした磁性体分散型コートキャリアであることを特徴とする請求項３５又は３６に記載のトナー。

【請求項３８】　該キャリアは少なくとも２種類以上の金属化合物粒子を含

有し、該結着樹脂に対して金属化合物の割合が８０乃至９９質量％であり、該金属化合物粒子の一方は強磁性体であり、他方は該強磁性体より高抵抗の非磁性金属化合物であり金属化合物粒子総量に対して強磁性体の割合が５０乃至９５質量％であることを特徴とする請求項３５乃至３７のいずれかに記載のトナー。

【請求項３９】　該キャリアは、比抵抗が$1\times10^{8}$乃至$1\times10^{16}\Omega\cdot cm$であり、１０００／４π（ｋＡ／ｍ）における磁化の強さが２０乃至１００（$Am^2$／ｋｇ）であることを特徴とする請求項３５乃至３８のいずれかに記載のトナー。

【請求項４０】　該キャリアにおける強磁性体はマグネタイトであり、高抵抗金属化合物の少なくともひとつがヘマタイトであることを特徴とする請求項３５乃至３９のいずれかに記載のトナー。

【請求項４１】　該キャリアにおける結着樹脂が、熱硬化性樹脂からなり架橋構造を有していることを特徴とする請求項３５乃至４０のいずれかに記載のトナー。

【請求項４２】　該キャリアにおける結着樹脂が、フェノール樹脂であることを特徴とする請求項３５乃至４１のいずれかに記載のトナー。

【請求項４３】　該転写工程が中間転写体を介して転写材に転写するものであることを特徴とする請求項１１乃至４２のいずれかに記載のトナー。

【請求項４４】　該画像形成方法がタンデム方式であることを特徴とする請求項１１乃至４３のいずれかに記載のトナー。

【請求項４５】　該画像形成装置中の像担持体（感光ドラム）に接するクリーニングブレードを持つことを特徴とする請求項１１乃至４４のいずれかに記載のトナー。

【請求項４６】　該像担持体面を帯電する帯電手段が導電性弾性層を有する帯電ローラであり、該像担持体（感光ドラム）に接するクリーニングブレードを持たない現像兼回収方式であることを特徴とする請求項１１乃至４５のいずれかに記載のトナー。

【請求項４７】　該帯電ローラの表面硬度はアスカーＣで３０度乃至８０度であることを特徴とする請求項１１乃至４６のいずれかに記載のトナー。

【請求項４８】　該帯電ローラの表面硬度はアスカーＣで４０度乃至７０度であることを特徴とする請求項１１乃至４７のいずれかに記載のトナー。

【請求項４９】　該帯電手段よりも上流に位置していて、像担持体面上の現像剤を帯電する現像剤帯電制御手段を有することを特徴とする請求項１１乃至４８のいずれかに記載のトナー。

【請求項５０】　該像担持体（感光ドラム）の表面層に用いられる結着樹脂の重量平均分子量が７０，０００乃至１７０，０００であることを特徴とする請求項１１乃至４９のいずれかに記載のトナー。

【請求項５１】　該像担持体（感光ドラム）の表面層に用いられる結着樹脂として少なくともポリアリレートの構造を含むことを特徴とする請求項１１乃至５０のいずれかに記載のトナー。

【請求項５２】　像担持体と、像担持体面を帯電する帯電手段と、帯電処理された像担持体に静電潜像を形成する情報書き込み手段と、静電潜像に現像剤を供給し静電潜像を可視化する現像手段と、可視化した現像剤像を中間転写体を介してまたは介さずに転写材に転写する転写手段とを有する画像形成装置を用い、

少なくともトナー粒子及び外添剤を有するトナーを使用する画像形成方法であって、

該トナー粒子は、重量平均粒径が４～９μｍであり、

該外添剤として少なくとも、疎水化処理されたシリカ微粉体（Ａ）を有し、

該シリカ微粉体（Ａ）は、レーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、少なくとも０．０４μｍ以上１μｍ未満と１μｍ以上１００μｍ未満の範囲にそれぞれピークを有し、全ピークに対する０．０４μｍ以上１μｍ未満の頻度比率が１０％乃至８０％であり、全ピークに対する２０μｍ以上２０００μｍ未満の頻度比率が１６％未満であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項５３】　該シリカ微粉体（Ａ）は、レーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、少なくとも０．０４μｍ以上１μｍ未満と１μｍ以上１００μｍ未満の範囲にそれぞれピークを有し、全ピークに対する０．０４μｍ以上１μｍ未満の頻度比率が２０％乃至７０％であり、全ピークに対する２０μｍ以上２０００μｍ未満の頻度比率が１２％未満であることを特徴とする請

求項５２に記載の画像形成方法。

【請求項５４】　該シリカ微粉体（Ａ）は、レーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、１μｍ以上１００μｍ未満の範囲のピークの半値幅が５μｍ乃至２５μｍであることを特徴とする請求項５２又は５３に記載の画像形成方法。

【請求項５５】　該シリカ微粉体（Ａ）はレーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、１μｍ以上１００μｍ未満の範囲のピークの半値幅が８μｍ乃至２０μｍであることを特徴とする請求項５２又は５３に記載の画像形成方法。

【請求項５６】　該シリカ微粉体（Ａ）は、レーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、体積平均粒径が１μｍ乃至２０μｍであることを特徴とする請求項５２乃至５５のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項５７】　該シリカ微粉体（Ａ）は、レーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、体積平均粒径が１μｍ乃至１２μｍであることを特徴とする請求項５２乃至５５のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項５８】　該シリカ微粉体（Ａ）のＢＥＴ比表面積は３０（$m^2$／ｇ）以上１００（$m^2$／ｇ）未満であることを特徴とする請求項５２乃至５７のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項５９】　該シリカ微粉体（Ａ）は、一次粒子が複数合一して形成される複合粒子を一部含んでいることを特徴とする請求項５２乃至５８のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項６０】　該シリカ微粉体（Ａ）は、シランカップリング剤および／またはシリコーンオイルにより疎水化処理されていることを特徴とする請求項５２乃至５９のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項６１】　該シリカ微粉体（Ａ）はシランカップリング剤およびシリコーンオイルにより処理された後、分級工程および／または解砕工程行い製造されることを特徴とする請求項５２乃至６０のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項６２】　該シリカ微粉体（Ａ）より一次粒子の平均長径が小さい微粉体（Ｂ）を少なくとも１種以上有することを特徴とする請求項５２乃至６１の

いずれかに記載の画像形成方法。

【請求項６３】　該微粉体（Ｂ）のＢＥＴ比表面積は１００（$m^2$／ｇ）以上２００（$m^2$／ｇ）未満であることを特徴とする請求項６２に記載の画像形成方法。

【請求項６４】　該微粉体（Ｂ）の一次粒子の平均長径が１ｎｍ乃至５０ｎｍであることを特徴とする請求項６２又は６３に記載の画像形成方法。

【請求項６５】　該微粉体（Ｂ）はアルミナ微粒子、チタニア微粒子、酸化ジルコニウム微粒子、酸化マグネシウム微粒子、シリカ微粒子およびそれらの複合微粒子からなるグループから選ばれることを特徴とする請求項６２乃至６４のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項６６】　該微粉体（Ｂ）は少なくともシリコーンオイルにより処理されたシリカ微粒子および／または少なくともシランカップリング剤により処理された酸化チタンであることを特徴とする請求項６２乃至６５のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項６７】　該トナーはトナー粒子１００質量部に対し該シリカ微粉体（Ａ）を０．０５～１．０質量部有していることを特徴とする請求項５２乃至６６のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項６８】　該トナーはトナー粒子１００質量部に対し該微粉体（Ｂ）を０．１～２．０質量部有していることを特徴とする請求項５２乃至６７のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項６９】　該トナーに添加されるシリカ微粉体（Ａ）のオイルによる処理においてオイルの添加量は微粉体（Ａ）の原体１００質量部に対して３～３５質量部であることを特徴とする請求項５２乃至６８のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項７０】　該トナーに添加されるシリカ微粉体（Ａ）のオイルによる処理においてオイルの添加量は微粉体（Ａ）の原体１００質量部に対して５～２５質量部であることを特徴とする請求項５２乃至６８のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項７１】　該トナーは非磁性トナーであることを特徴とする請求項５

２乃至７０のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項７２】　該トナーのフロー式粒子像分析装置により測定される平均円形度が０．９５０乃至０．９９５であることを特徴とする請求項５２乃至７１のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項７３】　該トナーのフロー式粒子像分析装置により測定される平均円形度が０．９６０乃至０．９９５であることを特徴とする請求項５２乃至７１のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項７４】　該トナー粒子は、水系媒体中で生成されたものであることを特徴とする記載の請求項５２乃至７３のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項７５】　該トナー粒子は、重合性モノマーおよび着色剤を少なくとも含有する重合性モノマー組成物を重合開始剤の存在下で、溶媒液中で重合する重合法によって製造されたものであることを特徴とする請求項５２乃至７４のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項７６】　該トナーがキャリアとからなる二成分現像剤として使用され、該キャリアの体積平均による５０％径が１５乃至６０μｍ、ＳＦ－１が１００乃至１３０であることを特徴とする請求項５２乃至７５のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項７７】　該キャリアは５０％粒径の２／３以下の粒径（２Ｄ／３≧）の粒子の含有量が５体積％以下であることを特徴とする請求項７６に記載の画像形成方法。

【請求項７８】　該キャリアは、結着樹脂中に金属化合物を分散させたコアを持ち、コア表面を樹脂でコートした磁性体分散型コートキャリアであることを特徴とする請求項７６又は７７に記載の画像形成方法。

【請求項７９】　該キャリアは少なくとも２種類以上の金属化合物粒子を含有し、該結着樹脂に対して金属化合物の割合が８０乃至９９質量％であり、該金属化合物粒子の一方は強磁性体であり、他方は該強磁性体より高抵抗の非磁性金属化合物であり金属化合物粒子総量に対して強磁性体の割合が５０乃至９５質量％であることを特徴とする請求項７６乃至７８のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項８０】　該キャリアは、比抵抗が１×１０$^{8}$乃至１×１０$^{16}$Ω・ｃｍであり、１０００／４π（ｋＡ／ｍ）における磁化の強さが２０乃至１００（Ａｍ$^{2}$／ｋｇ）であることを特徴とする請求項７６乃至７９のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項８１】　該キャリアにおける強磁性体はマグネタイトであり、高抵抗金属化合物の少なくともひとつがヘマタイトであることを特徴とする請求項７６乃至８０のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項８２】　該キャリアにおける結着樹脂が、熱硬化性樹脂からなり架橋構造を有していることを特徴とする請求項７６乃至８１のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項８３】　該キャリアにおける結着樹脂が、フェノール樹脂であることを特徴とする請求項７６乃至８２のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項８４】　該帯電ローラの表面硬度はアスカーＣで３０度乃至８０度であることを特徴とする請求項７６乃至８３のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項８５】　該帯電ローラの表面硬度はアスカーＣで４０度乃至７０度であることを特徴とする請求項７６乃至８４のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項８６】　該転写工程が中間転写体を介して転写材に転写するものであることを特徴とする請求項５２乃至８５のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項８７】　該画像形成方法がタンデム方式であることを特徴とする請求項５２乃至８６のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項８８】　該画像形成装置中の像担持体（感光ドラム）に接するクリーニングブレードを持つことを特徴とする請求項５２乃至８７のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項８９】　該像担持体面を帯電する帯電手段が導電性弾性層を有する帯電ローラであり、該像担持体（感光ドラム）に接するクリーニングブレードを持たない現像兼回収方式であることを特徴とする請求項５２乃至８８のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項９０】　該帯電手段よりも上流に位置していて、像担持体面上の現像剤を帯電する現像剤帯電制御手段を有することを特徴とする請求項５２乃至８

９のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項９１】　該像担持体（感光ドラム）の表面層に用いられる結着樹脂の重量平均分子量が７０，０００乃至１７０，０００であることを特徴とする請求項５２乃至９０のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項９２】　該像担持体（感光ドラム）の表面層に用いられる結着樹脂として少なくともポリアリレートの構造を含むことを特徴とする請求項５２乃至９１のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電印刷法、あるいはトナージェット法などにおいて、電気的潜像の形成及び現像を行う画像形成方法に関し、さらにトナー及びその外添剤に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、電子写真法としては多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷潜像を形成し、ついで該潜像をトナーで現像を行ってトナー像を形成し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー像を転写した後、熱，圧力，加熱加圧などにより転写材上にトナー像を定着して複写物又は印刷物を得るものである。転写材上に転写されずに感光体上に残留したトナー粒子はクリーニング工程により感光体上より除去される。

【０００３】

感光体のクリーニング工程については、従来ブレードクリーニング、ファーブラシクリーニング、ローラクリーニング等の手段が用いられていた。該手段は力学的に感光体上の転写残トナーを掻き落とすか、またはせき止めて廃トナー容器へと転写残トナーを捕集するものであった。よって、このような手段を構成する部材が感光体表面に押し当てられることに起因し、問題が生じやすかった。例えば、クリーニング部材を強く押し当てることにより感光体表面が摩耗される。

【０００４】

さらに、クリーニング手段を具備するために装置全体が必然的に大きくなり装置のコンパクト化を目指すときのネックになっていた。

【０００５】

さらには、エコロジーの観点より、廃トナーのでないシステムが待望されている。

【０００６】

例えば、特許文献１に、現像同時クリーニング又は、クリーナーレスと呼ばれた技術を採用した画像形成装置が提案されている。該画像形成装置では感光体一回転につき一画像を形成し、転写残留トナーの影響が同一画像に現れないようにしている。特許文献２～５では、転写残留トナーを散らし部材により感光体上に散らし、非パターン化することで、一画像につき感光体同一表面が複数回利用される場合でも、画像上で顕在化しにくい方法を提案している。

【０００７】

今日、様々な転写材に対してトナー像を転写する必要性が出ている。残留トナーを非パターン化するための部材に電圧を印加する場合、クリーナーレスシステムであるが、装置全体をコンパクト化することが困難である。

【０００８】

特許文献６では、クリーナーレスの電子写真プリンティング方法において球形トナー及び球形キャリアを使用することで、安定した帯電特性を得ることを提案しているが、部材やドラムへのトナー融着等に関して、大きな因子であるトナーの物性、特に表面に存在する外添剤について言及していない。

【０００９】

また、特許文献７では、クリーナーレスの電子写真プリンティング方法においてトナーの抵抗値や帯電量を適正にすることにより、安定した帯電特性を得ることを提案しているが、トナーの物性、特に表面に存在する外添剤について言及していない。

【００１０】

その他、特許文献８～１１等においても様々なクリーナーレスの電子写真プリンティングシステムが提案されているが、トナー外添剤のクリーナーレスシステ

ムに合致する好ましい形態について言及していない。

【００１１】

さらに、ユーザーの高画質に関する要望は強く、その観点からもトナーの物性、特に表面に存在する外添剤の形態は重要であり、特許文献１２等において外添剤の粒径や形状を規定し、現像安定性に優れたトナーが提案されている。しかしこれだけでは十分ではなく、現像装置全体のマッチングを考えた場合、帯電部材の物性や二成分現像におけるキャリア物性も適正な範囲にすることが必要である。

【００１２】

また、近年、電子写真感光体の光導電性物質として種々の有機光導電物質が開発され、特に電荷発生層と電荷輸送層を積層した機能分離型のものが実用化され、複写機やプリンターやファクシミリなどに搭載されている。このような電子写真装置での帯電手段としては、コロナ放電を利用した手段が用いられていたが、多量のオゾンを発生する。

【００１３】

このような問題点を解決するための技術として、ローラまたはブレードなどの帯電部材を感光体表面に当接させることにより、その接触部分近傍に狭い空間を形成し所謂パッシェンの法則で解釈できるような放電を形成することによりオゾン発生を極力抑えた帯電方法が開発されている。この中でも特に帯電部材として帯電ローラを用いたローラ帯電方式が、帯電の安定性という点から好ましく用いられている。

【００１４】

この帯電は帯電部材から被帯電体への放電によって行われるため、ある閾値電圧以上の電圧を印加することにより帯電が開始される。例えば感光層の厚さが約２５μｍの有機光導電性物質を含有する感光体に対して帯電ローラを当接させた場合には、約６４０Ｖ以上の電圧を印加すれば感光体の表面電位が上昇し始め、それ以降は印加電圧に対して傾き１で線形に感光体表面電位が増加する。以後この閾値電圧を帯電開始電圧Ｖｔｈと定義する。つまり、感光体表面電位Ｖｄを得るためには帯電ローラにはＶｄ＋Ｖｔｈという必要とされる以上のＤＣ電圧が必

要となる。さらに、環境変動などによって帯電ローラの抵抗値が変動するため、感光体の電位を所望の値にすることが難しかった。

【００１５】

このため、異なる帯電の均一化を図るために特許文献１３に開示されるように、所望のＶｄに相当するＤＣ電圧に２×Ｖｔｈ以上のピーク間電圧を持つＡＣ電圧を重畳した電圧を接触帯電ローラに印加するＤＣ＋ＡＣ帯電方式が用いられる。これは、ＡＣによる電位のならし効果を目的としたものであり、被帯電体の電位はＡＣ電圧のピークの中央であるＶｄに収束し、環境変動の如き外乱には影響されにくい。

【００１６】

しかしながら、このような帯電方法においても、その本質的な帯電機構は、帯電部材から感光体への放電現象を用いているため、先に述べたように帯電に必要とされる電圧は感光体表面電位以上の値が必要とされる。さらに、ＡＣ電圧の電界に起因する帯電部材と感光体の振動及び騒音（以下ＡＣ帯電音と称す）の発生、及び、放電による感光体表面の劣化などが顕著になり、新たな問題点となっていた。

【００１７】

また、特許文献１４には一次重合粒子を融着して得た二次粒子をトナーに用いることが提案され、特許文献１５においては、感光体露光光を透過する重合トナーを使用することが提案され、特許文献１６においては体積平均径，個数平均径，トナーの帯電量，トナー投影像の面積比，トナーのＢＥＴ比表面積などを規定したトナーを使用することが提案されているが、現像兼回収方式を用いた優れた画像形成方法が待望されている。

【００１８】

現像兼回収方式又はクリーナーレスと称される技術を用いた場合、画像上のメモリに関しては、転写残トナーの影響により、露光を遮り、静電荷潜像の形成を乱し所望の電位を得られず、画像上にネガメモリが発生しやすい。さらには、転写残トナーが多いと、現像工程で回収し切れずに画像上にポジメモリが生じやすい。非パターン化部材を用いて、画像品質が低下しやすい。

【００１９】

一方、トナーにおいては、トナーの帯電性、流動性等を調整して良好な現像性、クリーニング性、転写性を得る目的で、着色粒子（トナー粒子）に小粒径無機微粒子を外添することが一般に知られている。

【００２０】

しかし、このような小粒径無機微粒子が外添されているトナーは、例えば二成分現像剤として用いられたときの、キャリアとのストレス、一成分現像剤として用いられた時の現像剤塗布ブレード、現像剤供給ローラからのストレス、あるいは現像器内壁、撹拌羽根、トナー同士の衝突等により、長時間使用したトナーは、表面に小粒径無機微粒子が埋め込まれた状態になることが確認されている。

【００２１】

この小粒径無機微粒子の埋没を低減させるため、特許文献１７～２１に開示されているように、大粒径無機微粒子を併用する方法が有効である。

【００２２】

大粒径無機微粒子の添加はいわゆるスペーサー効果を生み、小粒径無機微粒子が付着したトナー表面が、キャリア、現像剤塗布ブレード、現像剤供給ローラ、現像器内壁、撹拌羽根、他のトナー等と直接接するのを防ぎ、ストレスを低減する。これにより、小粒径無機微粒子の埋没を抑え、トナーの長寿命化が達成される。

【００２３】

さらに、このスペーサー効果を接続させるためには、大粒径無機微粒子としてシリカを用いることが好ましい。これは、以下のような理由による。大粒径無機微粒子は小粒径無機微粒子に比べてトナー表面への静電的な付着力が相対的に弱い。そのため、大粒径無機微粒子はトナー表面から遊離しやすく、現像等で消費されて減少し、スペーサー効果が長続きしない傾向にある。ここでシリカは、無機粉体の中でも帯電量が大きく、トナー表面への付着力も大きいため、遊離も抑えられ、スペーサー効果を接続させることができる。

【００２４】

しかし、上記のごとき、トナーに小粒径無機微粒子と大粒径シリカを外添した

トナーは、低湿環境下での帯電性が高くなりすぎる、いわゆるチャージアップを引き起こしやすくなるなど、環境安定性に劣る面が見られる。

【００２５】

一方、特開平７－１０４５０１号公報には、外添剤として１５乃至２０ｎｍの疎水性シリカ、１３ｎｍ以下の疎水性シリカ、アルミナを用いるトナーが提案されている。しかしながら、このトナーは、キャリアを用いる二成分現像剤においては優れた環境特性が得られるものの、非磁性一成分現像剤においては、１５乃至２０ｎｍの疎水性シリカがトナー表面から遊離して前記スペーサー効果に関して十分な性能が得られず、シリカのトナー表面への埋没が促進し、カブリの増大、クリーニング不良の発生、転写効率の低下が見られた。また、環境特性に関しても十分な性能が得られず、チャージアップが原因の画像濃度の低下や、画像ムラが見られた。これは、非磁性一成分現像においては、帯電部材であるブレードからの機械的ストレスが二成分現像に比較して大きいためと考えられる。

【００２６】

また、感光体のクリーニングや融着に関しても、外添剤物性から改良がなされてきたが、従来、無機微粒子の粒径の指標としてＢＥＴ法による比表面積が多く使用されてきた。しかしながら、この方法は粒子のおおよその大きさを示しているが、例えば同じ比表面積であっても、一次粒子の大きさやそれらが凝集して固まっている高次粒子の粒子径の判別が困難である。

【００２７】

他にも無機微粒子の粒径の指標としてアパーチャー方式の粒度分布計による粒度分布も測定されているが、これはアパーチャー径以上の粒子が計れない上に、約１μ以下の小粒径の粒子も検出限界で測定できないなど測定範囲が非常に狭く、粒子径の判別が困難である。

【００２８】

このような要望から、粒子の大きさや凝集の程度を測定する手法とその測定法に基づいた新規無機微粒子の開発が切望されている。

【００２９】

【特許文献１】

特公平５－６９４２７号公報

【特許文献２】

特開昭６４－２０５８７号公報

【特許文献３】

特開平２－２５９７８４号公報

【特許文献４】

特開平４－５０８８６号公報

【特許文献５】

特開平５－１６５３７８号公報

【特許文献６】

特開平２－５１１６８号公報

【特許文献７】

特開平５－２２８７号公報

【特許文献８】

特開平６－２５０５６６号公報

【特許文献９】

特開平８－２９２６４０号公報

【特許文献１０】

特開平１１－３８７３０号公報

【特許文献１１】

特開平１１－３１１８９０号公報

【特許文献１２】

特開平１１－１７４７３１号公報

【特許文献１３】

特開昭６３－１４９６６９号公報

【特許文献１４】

特開平５－１９６６２号公報

【特許文献１５】

特開平４－２９６７６６号公報

【特許文献１６】

特開平５－１８８６３７号公報

【特許文献１７】

特開平４－２０４７５１号公報

【特許文献１８】

特開平５－３４６６８２号公報

【特許文献１９】

特開平６－３１３９８０号公報

【特許文献２０】

特開平６－３３２２３５号公報

【特許文献２１】

特開平７－９２７２４号公報

【００３０】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した外添剤、トナーおよび画像形成方法を提供することにある。

【００３１】

本発明の目的は、多数枚の連続プリントを行っても、トナー転写性に優れ、カブリのない耐久安定性にすぐれたトナーおよび画像形成方法を提供することにある。

【００３２】

本発明の目的は、多数枚の連続プリントを行っても、帯電ローラへの汚染が少なく、鮮明な画像特性を有し、且つ、耐久安定性に優れたトナーおよび画像形成方法を提供することにある。

【００３３】

本発明の目的は、像担持体の磨耗が少なく、画像濃度安定性の良好なトナーおよび画像形成方法を提供することにある。

【００３４】

【課題を解決するための手段】

本発明は、像担持体と、像担持体面を帯電する帯電手段と、帯電処理された像担持体に静電潜像を形成する情報書き込み手段と、静電潜像に現像剤を供給し静電潜像を可視化する現像手段と、可視化した現像剤像を中間転写体を介してまたは介さずに転写材に転写する転写手段とを有する画像形成装置を用い画像形成を行う画像形成方法における現像剤に使用される外添剤であって、

該外添剤は少なくとも、疎水化処理されたシリカ微粉体（Ａ）を有し、

該シリカ微粉体（Ａ）は、レーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、少なくとも０．０４μｍ以上１μｍ未満と１μｍ以上１００μｍ未満の範囲にそれぞれピークを有し、全ピークに対する０．０４μｍ以上１μｍ未満の頻度比率が１０％乃至８０％であり、全ピークに対する２０μｍ以上２０００μｍ未満の頻度比率が１６％未満であることを特徴とする外添剤に関する。

【００３５】

また、本発明は、像担持体と、像担持体面を帯電する帯電手段と、帯電処理された像担持体に静電潜像を形成する情報書き込み手段と、静電潜像に現像剤を供給し静電潜像を可視化する現像手段と、可視化した現像剤像を中間転写体を介してまたは介さずに転写材に転写する転写手段とを有する画像形成装置を用い画像形成を行う画像形成方法において、

少なくともトナー粒子及び外添剤を有するトナーであって、

該トナー粒子は、重量平均粒径が４～９μｍであり、

該外添剤として少なくとも、疎水化処理されたシリカ微粉体（Ａ）を有し、

該シリカ微粉体（Ａ）はレーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、少なくとも０．０４μｍ以上１μｍ未満と１μｍ以上１００μｍ未満の範囲にそれぞれピークを有し、全ピークに対する０．０４μｍ以上１μｍ未満の頻度比率が１０％乃至８０％であり、全ピークに対する２０μｍ以上２０００μｍ未満の頻度比率が１６％未満であることを特徴とするトナーに関する。

【００３６】

また、本発明は、上記構成のトナーを使用する画像形成方法に関する。

【００３７】

【発明の実施の形態】

帯電ローラのようにドラムに圧接している部材がある場合、耐久が進むにつれて部材やドラムの汚染や磨耗が起こったり、トナーがドラム表面やローラ表面に付着さらには融着することがある。

【００３８】

これは、耐久での連続通紙により軽微に帯電ローラへトナーが付着し、帯電ローラ表面の硬さが適正でないとトナーがダメージを受けたり、ローラ表面やドラム表面に融着し、不良画像ができてしまうのである。

【００３９】

これに対して本発明者らは鋭意検討の結果、トナー表面に外添処理を行う外添剤の粒径を所定の分布とし、さらにその外添剤を疎水化処理することにより，部材や感光ドラムを汚染したり、傷つけたりすることが少ないことを見出した。

【００４０】

さらに、帯電ローラの表面硬度を所定の範囲とし、さらに感光体表面層の構造および分子量を規定することで、転写残トナーを帯電ローラ表面にもドラム表面にも付着（固着）するのを抑制し、さらに帯電ローラと感光ドラムとのニップ部でのトナーダメージを軽減することで、帯電ローラ汚染による画像欠陥やそれにともなう転写不良画像を抑制することに成功した。

【００４１】

次に本発明のトナーについて説明する。

【００４２】

本発明のトナーは、少なくともトナー粒子及び外添剤を有するトナーであって、

該トナー粒子は、重量平均粒径が４～９μｍであり、

該外添剤として少なくとも、疎水化処理されたシリカ微粉体（Ａ）を有し、

該シリカ微粉体（Ａ）はレーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、少なくとも０．０４μｍ以上１μｍ未満と１μｍ以上１００μｍ未満の範囲にそれぞれピークを有し、全ピークに対する０．０４μｍ以上１μｍ未満の頻度比率が１０％乃至８０％であり、全ピークに対する２０μｍ以上２０００μｍ未満の頻度比率が１６％未満であることにより、帯電部材や感光体の汚染を抑

制し、安定した現像性を提供することが出来る。

【００４３】

より好ましくは、全ピークに対する０．０４μｍ以上１μｍ未満の頻度比率が２０％乃至７０％であり、全ピークに対する２０μｍ以上２０００μｍ未満の頻度比率が１２％未満であると上述の効果がより向上する。

【００４４】

ここで、本発明におけるレーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布の測定法を述べる。

【００４５】

微粒子の粒径はレーザー回折型粒度分布計のコールターＬＳ－２３０型粒度分布計（コールター社製）を用いて測定する。測定溶媒としてはエタノールを使用する。エタノールにて粒度分布計の測定系内を数回洗浄、置換し、バックグラウンドファンクションを実行する。

【００４６】

次に下記のようにして試料液を得て、前記測定装置の測定系内に試料液を徐々に加えて、装置の画面上のＰＩＤＳ（濃度）が４５～５５％になるように測定系内の試料濃度を調整して測定を行い、体積分布から算術した分布から頻度比率を求める。

【００４７】

装置係数としてはエタノールの屈折率を１．３６とし、光学モデルとしては１．０８（実数部）－０．００ｉ（虚数部）として測定を行った。なお、本発明におけるレーザー回折型粒度分布計のコールターＬＳ－２３０型粒度分布計の粒度測定範囲は０．０４μｍ～２０００μｍである。測定温度としては２０℃～２５℃の範囲で行った。

【００４８】

本発明におけるサンプルの調整法としては、測定する微粉末を０．４ｇを秤量し、これをエチルアルコール１００ｍｌの入ったビーカーにいれ、スターラー撹拌により１分間撹拌しなじませる。ビーカーを超音波振動層に移し、３分間処理する。処理終了後、直ちにエタノールで満たされた測定部に分散溶液を測定許容

濃度になるまで加え、測定を開始する。

【００４９】

なお、本発明における超音波振動層としては井内盛栄堂社製のＵＬＴＲＡＳＯＮＩＣ　ＣＬＥＡＮＥＲ　ＶＳ－１５０型（周波数５０ｋＨｚ、最大出力１５０Ｗ）を使用した。

【００５０】

この測定におけるサンプル濃度は、液／固、固／固の違いはあるが、外添処理におけるトナーに添加する外添剤の割合に近く、外添操作における微粉末の分散状態のモデルと考えることが可能である。

【００５１】

一方、トナーに外添処理したものから微粉末を測定するには、測定するトナーを４ｇを秤量し、これをエチルアルコール１００ｍｌの入ったビーカーにいれ、スターラー撹拌により１分間撹拌しなじませる。ビーカーを超音波振動層に移し、１分間処理する。

【００５２】

磁性トナーの場合は磁石によりトナーを分離し分散溶液を得る。得られた溶液を超音波振動層に移し、再び１分間処理する。処理終了後、直ちに測定を開始する。

【００５３】

非磁性トナーの場合は遠心分離や静置することによりトナーを分離し分散溶液を得る。得られた溶液を超音波振動層に移し、再び１分間処理する。処理終了後、直ちに測定を開始する。

【００５４】

まず、本発明においては全ピークに対する０．０４μｍ以上１μｍ未満の頻度比率が１０％乃至８０％であることが必要である。この０．０４μｍ以上１μｍ未満の粒度範囲はトナー母粒子よりわずかに小さい粒径であり、トナー表面の外添剤埋め込みによる耐久劣化を防止したり、トナーの転写効率を向上させるのに必要な粒度分布である。

【００５５】

全ピークに対する０．０４μｍ以上１μｍ未満の頻度比率が１０％未満であると、トナーの転写性が悪化し満足のいく画像が得られない。また、併用する無機微粒子がトナー表面に埋め込まれ、流動性の悪化による画像劣化が生ずる。

【００５６】

全ピークに対する０．０４μｍ以上１μｍ未満の頻度比率が８０％を超えると、トナー表面から遊離する無機微粒子が多くなり、帯電部材、現像部材、感光ドラム等に付着し画像欠陥を招く。

【００５７】

全ピークに対する０．０４μｍ以上１μｍ未満の頻度比率が２０％乃至７０％であると上述の効果がより向上する。

【００５８】

さらに、本発明においては全ピークに対する２０μｍ以上２０００μｍ未満の頻度比率が１６％未満であることが必要である。この２０μｍ以上２０００μｍ未満の粒度範囲はトナー母粒子より大きく、かつ外添処理後に粗粒除去をする篩の目開きと同等かそれ以下の粒径である。

【００５９】

全ピークに対する２０μｍ以上２０００μｍ未満の頻度比率が１６％以上であると、帯電部材、現像部材、感光ドラム等に付着し画像欠陥を招くことになる。

【００６０】

全ピークに対する２０μｍ以上２０００μｍ未満の頻度比率が１２％未満であると上述の効果がより向上する。

【００６１】

本発明においては１μｍ以上１００μｍ未満の範囲の最大ピークの半値幅が５μｍ乃至２５μｍであることが良い。この半値幅は無機微粉体の複合体の分布状態を示している。

【００６２】

１μｍ以上１００μｍ未満の範囲の最大ピークの半値幅が５μｍ未満であったり、ピークが存在しないと、トナーや現像剤が密に充填されやすくなり、現像剤劣化が早まりやすくなる。

【００６３】

１μｍ以上１００μｍ未満の範囲の最大ピークの半値幅が２５μｍを超えると、粗粒が多くなり、帯電部材、現像部材、感光ドラム等に付着し画像欠陥を招きやすくなる。

【００６４】

さらに好ましくは半値幅が８μｍ乃至２０μｍであることが良い。

【００６５】

本発明においてはレーザー回折型粒度分布計による体積平均粒径が０．１μｍ乃至２０μｍであることが良い。

【００６６】

体積平均粒径が０．１μｍ未満であると、スペーサー効果を有する粒子が少なくなり、転写性が悪化したり、トナーや現像剤が密に充填されやすくなり、現像剤劣化が早まりやすくなる。

【００６７】

１μｍ以上１００μｍ未満の範囲の最大ピークの半値幅が２０μｍを超えると、粗粒が多くなり、帯電部材、現像部材、感光ドラム等に付着し画像欠陥を招きやすくなる。

【００６８】

さらに好ましくは体積平均粒径が０．３μｍ乃至１２μｍであることが良い。

【００６９】

また、微粉末のＢＥＴ法での窒素吸着による比表面積では粒子の大きさを判別するのは困難であるが、その表面積によって水分吸着の程度や帯電サイトの程度が変るため、これを制御することが必要である。

【００７０】

微粉末（Ａ）のＢＥＴ法での窒素吸着による比表面積が３０～１００$m^2$／ｇであると本発明の画像形成装置における現像特性が良好である。

【００７１】

微粉末（Ａ）のＢＥＴ法での窒素吸着による比表面積が３０$m^2$／ｇ未満の場合、粉体の凝集性が高すぎ、複合粒子が大きくなり過ぎていると考えられ、トナ

ーから遊離し部材を汚染しやすくなる。

【００７２】

微粉末（Ａ）のＢＥＴ法での窒素吸着による比表面積が１００$m^2$／ｇより大きい場合、本発明における複合粒子が形成しにくくなっていると考えられ、発明の効果が出にくい。

【００７３】

さらに、微粉末（Ａ）の添加量としてはトナー粒子１００質量部に対し０．０５～１．０質量部であると本発明の画像形成装置における現像特性が良好である。

【００７４】

微粉末（Ａ）の添加量が０．０５質量部未満の場合、転写性が悪化する上、スペーサーとしての効果が発現しづらく微粉体（Ａ）および（Ｂ）が埋没し現像性が悪化する。

【００７５】

微粉末（Ａ）の添加量が１．０質量部を超える場合、トナーから遊離したものが部材を汚染しやすくなる。

【００７６】

本発明において、粉体のＢＥＴ比表面積の測定はＱＵＡＮＴＡＣＨＲＯＭＥ社製比表面積計オートソーブ１を使用し以下の通り行う。

【００７７】

測定サンプル約０．１ｇをセル中に秤量し、温度４０℃、真空度１．０×$10^{-3}$ｍｍＨｇで、１２時間以上脱気処理を行う。その後、液体窒素により冷却した状態で窒素ガスを吸着し多点法により値を求める。

【００７８】

本発明においては、一次粒子が複数合一して形成される複合粒子を含む微粉末（Ａ）の他に一次粒子の個数平均長径が微粉末（Ａ）よりも小さな微粉末（Ｂ）が少なくとも１種以上あることが好ましい。これは電子写真特性の帯電特性に関するものである。すなわち微粉末（Ａ）よりも細かい粒子がトナー表面の電荷を均一化させてトナーの帯電量分布をシャープなものとし、かつトナーの流動性を

向上させるものである。

【００７９】

好ましくは微粉末（Ｂ）の一次粒子の個数平均長径が１ｎｍ乃至５０ｎｍであることが好ましい。微粒子がトナー表面の電荷を均一化させてトナーの帯電量分布をシャープなものとし、かつトナーの流動性を向上させるにはこの範囲の一次粒径が最適である。

【００８０】

ここで、微粉体の一次粒子の平均長径の測定は、走査型電子顕微鏡ＦＥ－ＳＥＭ（日立製作所製Ｓ－４７００）により５０万倍に拡大したトナー粒子表面の写真を撮影し、その拡大写真を測定対象として行う。

【００８１】

一次粒子の平均長径は、拡大写真において１０視野にわたり測定し、その平均を平均長径とする。なお、微粉末の一次粒子の輪郭に接する様に引いた平行線の内、その平行線間距離が最大となるものを長径とする。

【００８２】

微粉末（Ｂ）の一次粒子の個数平均長径が１ｎｍ未満の場合、微粉末（Ｂ）がトナー表面に埋没し、長期にわたる使用に伴いトナー劣化が生じてしまう。

【００８３】

微粉末（Ｂ）の一次粒子の個数平均長径が５０ｎｍ超の場合、トナー表面の電荷の均一化に劣り、トナーの帯電量分布がブロードなものとなりトナー飛散やカブリ等の問題が生じ易い。また粒径が大きいため、トナー表面を均一に覆うことが難しく本発明の効果が得られにくい。

【００８４】

微粉末（Ｂ）のＢＥＴ法での窒素吸着による比表面積が１００～２００$m^2$／ｇであると本発明の画像形成装置における現像特性が良好である。

【００８５】

微粉末（Ｂ）のＢＥＴ法での窒素吸着による比表面積が１００$m^2$／ｇ未満の場合、粉体の凝集性が高すぎ、均一な帯電特性が得られにくい。

【００８６】

微粉末（Ｂ）のＢＥＴ法での窒素吸着による比表面積が２００$m^2$／ｇより大きい場合、微粉体に吸着する水分が多くなり、環境トリボ差が大きくなりやすい。

【００８７】

さらに、微粉末（Ｂ）の添加量としてはトナー粒子１００質量部に対し０．１～２．０質量部であると本発明の画像形成装置における現像特性が良好である。

【００８８】

微粉末（Ｂ）の添加量が０．１質量部未満の場合、トナーの流動性が劣り現像性、転写性が悪化する上、他の外添剤の分散を不均一なものにするためカブリも悪化することになる。微粉末（Ｂ）の添加量が２．０質量部を超える場合、トナー表面に存在する微粉体の存在量が多くなり、部材を汚染したり、定着を阻害する。

【００８９】

更に、コロナ帯電方式や磁気ブラシ帯電方式と異なり、ローラ帯電方式の画像形成装置においては帯電ローラと感光体がある圧力を持って接しながら回転している。特にクリーニングブレードのないクリーナーレスシステムにおいては転写残のトナーがそのニップを通過することになり、ローラや感光体へのトナー、外添剤の融着が起こりやすい状況にある。

【００９０】

そこで、微粉末（Ａ）としてオイルにより疎水化処理されていることにより、トナーおよび外添剤そのものの部材への汚染を防止することが可能となる。

【００９１】

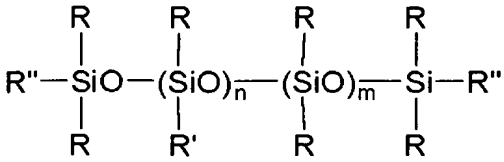
疎水化処理するオイルとしてはシリコーンオイル、フッ素オイル、各種変性オイルがあげられるが、本発明ではシリコーンオイルが好ましい。

【００９２】

シリコーンオイルとしては、次の式で示されるものが挙げられる。

【００９３】

【化１】



〔式中、ＲはＣ１～３のアルキル基を示し、Ｒ’はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変性フェニルの如きシリコーンオイル変性基を示し、Ｒ”はＣ１～３のアルキル基またはアルコオキシ基を示す。〕

【００９４】

例えば、ジメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、α－メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイルが挙げられる。上記シリコーンオイルは、２５℃における粘度が５０～１００ｍｍ$^2$／ｓのものが好ましく用いられる。

【００９５】

微粉末（Ａ）のオイルによる処理量としては微粉末母体１００質量部に対し３～３５質量部であると本発明の画像形成装置における現像特性が良好である。

【００９６】

微粉末（Ａ）へのオイル処理量が３質量部未満の場合、部材への汚染を防止する効果が発現しにくい。

【００９７】

微粉末（Ａ）へのオイル処理量が３５質量部を超える場合、処理された微粉末（Ａ）が凝集しやすくなり、トナーの帯電性、現像性を不均一なものとしてしまう。

【００９８】

本発明の場合、５～２５質量部であると本発明の画像形成装置における現像特性がさらに向上する。

【００９９】

本発明に用いられる微粉体（Ａ），（Ｂ）は従来公知のものを用いることが出来るが、現像性、流動性、保存性向上のためシリカ、アルミナ、チタニアあるいはそれらの副酸化物から選ばれることが好ましい。

【０１００】

なかでも、微粉体（Ａ）には出発材料あるいは温度の如き酸化条件により、ある程度任意に、一次粒径化あるいは一次粒子の合一化をコントロールしても良い。これにより本発明に必要な０．１μｍ以上１μｍ未満の範囲の複合粒子が生成される。

【０１０１】

例えばシリカは、硅素ハロゲン化物やアルコキシドの蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式法シリカ、およびアルコキシド、水ガラスから製造される湿式シリカの両方が使用可能であるが、表面および微粉体内部にあるシラノール基が少なく、また、製造残査の少ない乾式シリカの方が好ましい。

【０１０２】

シリカ微粉末を例にした場合、ケイ素ハロゲン化物を気相酸化することによりシリカ微粉末を生成し、得られたシリカ微粉末を疎水化処理することにより非球状のシリカ微粉末を製造する。特に気相酸化の際、シリカの一次粒子が合一する程度の高温で焼成しても良い。

【０１０３】

また、本発明において微粉末（Ａ）と微粉末（Ｂ）は疎水性を高め、粒径や形状制御の操作性を向上させる目的でシランカップリング処理やアルミナ被膜を形成する表面処理をしても良い。

【０１０４】

具体的にはシランカップリング剤としてはヘキサメチルジシラザンまたは下記式（１）に示されるものが挙げられる。

$$RmSiYn \quad \cdots (1)$$

Ｒ：アルコキシ基または塩素原子

ｍ：１～３の整数

Ｙ：アルキル基またはビニル基、グルシドキシ基またはメタクリル基を含む炭化水素基

ｎ：１～３の整数

【０１０５】

上記（１）で示される化合物としては、例えば代表的にはジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ－メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ｎ－ブチルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロルシラン、ジメチルビニルクロルシラン等を挙げることが出来る。

【０１０６】

シランカップリング剤処理の方法としては微粉体を撹拌によってクラウド状としたものに気化したシランカップリング剤を反応させる乾式法または微粉体を溶媒中に分散させシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法のいずれでも処理することが出来る。

【０１０７】

アルミナ被膜を形成させる方法としては、水溶液中または溶媒中で塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム等を添加し、微粒子を浸漬、乾燥する方法、あるいは含水アルミナ、含水アルミナ－シリカ、含水アルミナ－チタニア、含水アルミナ－チタニア－シリカ、または含水アルミナ－チタニア－シリカ－酸化亜鉛を添加し、その水溶液に微粒子を浸漬、乾燥する方法によって実施することが出来る。

【０１０８】

さらには、微粉体（Ａ）には、本発明に必要な０．１μｍ以上１μｍ未満の範囲の複合粒子の量および融着防止効果のために２０μｍ以上１００μｍ未満の範囲の複合粒子の量をコントロールするために分級処理または解砕処理を行っても良い。

【０１０９】

方法としてはエアー分級機等の粒度選別を行う方法やローターが回転して衝撃により複合粒子をほぐす方法（例えばハイブリタイザー、コスモマイザー等）や粉砕に用いられるピンミル、ジェットミル等の方法が挙げられるが、本発明の粒度分布に制御できる装置については限定はない。

【０１１０】

本発明に用いられる微粉体（Ａ），（Ｂ）の他に、帯電量の調整や、流動性の補助等のためさらに微粉末を添加しても良い。

【０１１１】

例えば流動性付与剤としては、金属酸化物（酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンなど）カーボンブラック、シリカなどが挙げられ、それぞれ、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。研磨剤としては、金属酸化物（チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど）・窒化物（窒化ケイ素など）・炭化物（炭化ケイ素など）・金属塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど）が挙げられる。荷電制御性粒子としては、金属酸化物（酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウムなど）・カーボンブラックなどが上げられる。

【０１１２】

本発明において、トナーのフロー式粒子像分析装置によって測定される円相当径による粒度分布において、平均円形度が０．９５０乃至０．９９５であることが好ましい。

【０１１３】

ここにフロー式粒子像測定装置とは粒子撮像の画像解析を統計的に行う装置であり、平均円形度は該装置を用い次式によって求められた円形度の相加平均によって算出される。

【０１１４】

【数１】

$$円形度＝\frac{相当円の周囲長}{粒子投影像の周囲長}$$

【０１１５】

上式において、粒子投影像の周囲長とは二値化された粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さであり、相当円の周囲長とは、二値化された粒子像と同じ面積を有する円の外周の長さである。

【０１１６】

円相当径とは測定された粒子の２次元画像の面積と同面積を有する円の直径である。

【０１１７】

フロー式粒子像測定装置としてＦＰＩＡ－１０００（東亜医用電子社製）をもちいる。

【０１１８】

測定方法としてはイオン交換水に界面活性剤（好ましくは和光純薬製コンタミノン）を０．１～０．５質量%加えて調整した溶液１０ｍｌ（２０℃）に測定試料を０．０２ｇ加えて均一に分散させて試料分散液を調整した。分散させる手段としてはエスエムテー社製の超音波分散機ＵＭ－５０（振動子は５φのチタン合金チップ）を用い、分散時間は５分とし、その際、分散媒の温度が４０℃以上にならないように冷却した。測定は０．６０～４００μｍの範囲を２２６チャンネルに分割し、実際の測定では円相当径が０．６０μｍ以上１５９．２１μｍ未満の範囲で粒子の測定を行う。

【０１１９】

平均円形度が０．９５０乃至０．９９５であると、トナー形状が球形に近いため転写残が少なく、ローラにおける帯電や現像器における回収において負荷が少なく良好な結果が得られる。好ましくは０．９６０乃至０．９９５であると上述の効果が向上する。

【０１２０】

一方、平均円形度が０．９５０未満の場合、トナーの転写残が多く、帯電ローラに融着しやすくなる。

【０１２１】

本発明のトナーに用いられる低軟化点物質としては、例えば、パラフィン系ワックス、ポリオレフィン系ワックス、これらの変性物（例えば、酸化物やグラフト処理物）、高級脂肪酸およびその金属塩、アミドワックス、ケトンワックス、及びエステル系ワックスなどが挙げられるが、カラートナーに使用する場合は結晶性が高いとＯＨＰの透過性を妨げることから、アミドワックス、エステルワックスが好ましい。

【０１２２】

低軟化点物質は結着樹脂１００質量部に対し、１乃至３５質量部、好ましくは５乃至３０質量部配合するのが良い。

【０１２３】

本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、下記の結着樹脂の使用が可能である。

【０１２４】

例えば、ポリスチレン、ポリ－ｐ－クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレンおよびその置換体の単重合体；スチレン－ｐ－クロルスチレン共重合体、スチレン－ビニルトルエン共重合体、スチレン－ビニルナフタリン共重合体、スチレン－アクリル酸エステル共重合体、スチレン－メタクリル酸エステル共重合体、スチレン－α－クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン－アクリロニトリル共重合体、スチレン－ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン－ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン－ビニルメチルケトン共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、スチレン－イソプレン共重合体、スチレン－アクリロニトリル－インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル；フェノール樹脂；天然変性フェノール樹脂；天然変性マレイン酸樹脂；アクリル樹脂；メタクリル樹脂；ポリ酢酸ビニール；シリコーン樹脂；ポリエステル樹脂；ポリウレタン；ポリアミド樹脂；フラン樹脂；エポキシ樹脂；キシレン樹脂；ポリビニルブチラール；テルペン樹脂；クマロンインデン樹脂；石油系樹脂が使用できる。好ましい結着物質としては、スチレン系共重合体もしくはポリエステル樹脂があげられる。

【０１２５】

スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸－２－エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置

換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸およびその置換体；例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル類；例えば、エチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン類；例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン類；例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル類；の如きビニル系単量体が単独もしくは２つ以上用いられる。

【０１２６】

スチレン系重合体またはスチレン系共重合体は架橋されていても良く、さらに架橋されている樹脂と架橋されていない樹脂との混合樹脂でも良い。

【０１２７】

結着樹脂の架橋剤としては、主として２個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いてもよい。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、１，３－ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を２個有するカルボン酸エステル；例えば、ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物；および３個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

【０１２８】

架橋剤の添加量としては、重合性単量体１００質量部に対して０．００１～１０質量部が好ましい。

【０１２９】

本発明のトナーは、荷電制御剤を含有しても良い。

【０１３０】

トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【０１３１】

例えば、有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカ

ルボン酸系の金属化合物がある。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類などがある。また、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、ホウ素化合物、４級アンモニウム塩、カリックスアレーン、ケイ素化合物、スチレン－アクリル酸共重合体、スチレン－メタクリル酸共重合体、スチレン－アクリル－スルホン酸共重合体、ノンメタルカルボン酸系化合物等が挙げられる。また、上記荷電制御化合物をペンダントした樹脂をトナー中に内添させても良い。

【０１３２】

トナーを正荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【０１３３】

例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、トリブチルベンジルアンモニウム－１－ヒドロキシ－４－ナフトスルフォン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの４級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドなどのジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレート類；これらを単独で或は２種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、４級アンモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。また、上記荷電制御化合物をペンダントした樹脂をトナー中に内添させても良い。

【０１３４】

これらの荷電制御剤は、樹脂成分１００質量部に対して、０．０１～２０質量部（より好ましくは０．５～１０質量部）使用するのが良い。

【０１３５】

本発明に用いられる着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック，グラフト化カーボンや以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【０１３６】

イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物，イソインドリノン化合物，アンスラキノン化合物，アゾ金属錯体，メチン化合物，アリルアミド化合物に代表される化合物等が用いられる。具体的には、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ３、７、１０、１２、１３、１４、１５、１７、２３、２４、６０、６２、７４、７５、８３、９３、９４、９５、９９、１００、１０１、１０４、１０８、１０９、１１０、１１１、１１７、１２３、１２８、１２９、１３８、１３９、１４７、１４８、１５０、１６６、１６８、１６９、１７７、１７９、１８０、１８１、１８３、１８５、１９１、１９２、１７０、１９９等が好適に用いられる。

【０１３７】

また、染料としてＣ．Ｉ．Ｓｏｌｖｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ３３、５６、７９、８２、９３、１１２、１６２、１６３、Ｃ．Ｉ．Ｄｉｓｐｅｒｓｅ　Ｙｅｌｌｏｗ４２、６４、２０１、２１１等があげられる。

【０１３８】

また、必要に応じてイエロー顔料、染料を単独で使用しても、もしくは数種の顔料や染料を併用しても良い。

【０１３９】

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物，ジケトピロロピロール化合物，アントラキノン，キナクリドン化合物，塩基染料レーキ化合物，ナフトール化合物，ベンズイミダゾロン化合物，チオインジゴ化合物，ペリレン化合物等が用いられる。具体的には、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ２、３、５、６、７、２３、４８：２、４８：３、４８：４、５７：１、８１：１、１２２、１４６、１５０、１６６、１６９、１７７、１８４、１８５、２０２、２０６、２２０、２２１、２３８、２５４やＣ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｖｉｏｌｅｔ１９等が特に好ましい。

【０１４０】

また、必要に応じてマゼンタ顔料、染料を単独で使用しても、もしくは数種の顔料や染料を併用しても良い。

【０１４１】

本発明に用いられるシアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体，アントラキノン化合物，塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ１、７、１５、１５：１、１５：２、１５：３、１５：４、６０、６２、６６等が特に好適に利用できる。

【０１４２】

また、必要に応じてシアン顔料、染料を単独で使用しても、もしくは数種の顔料や染料を併用しても良い。

【０１４３】

これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角，彩度，明度，耐候性，ＯＨＰ透明性，トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂１００質量部に対し１～２０質量部添加して用いられる。

【０１４４】

次に本発明に用いられるトナーを製造するための方法について説明する。本発明に用いられるトナーは、粉砕トナー製法及び重合トナー製法を用いて製造することが可能である。

【０１４５】

本発明において、粉砕トナーの製造方法は結着樹脂、低軟化点物質、着色剤としての顔料、染料又は磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤を、ヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により充分混合し；得られた混合物を加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融混練し、樹脂成分を互いに相溶せしめた中に低軟化点物質、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ；得られた混練物を冷却固化後粉砕及び分級を行ってトナーを得ることができる。

【０１４６】

さらに必要に応じてトナーと所望の添加剤をヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合し、本発明に用いられるトナーを得ることができる。

【０１４７】

本発明において、重合トナーの製造方法は、特公昭５６－１３９４５号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い溶融混合物を空気中に霧化し球状トナーを得る方法や、特公昭３６－１０２３１号公報，特開昭５９－５３８５６号公報，特開昭５９－６１８４２号公報に述べられている懸濁重合法を用いて直接トナーを生成する方法や、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合法又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合法に代表される乳化重合法や、予め１次極性乳化重合粒子を作った後、反対電荷を有する極性粒子を加え会合させるヘテロ凝集法等を用いトナーを製造することが可能である。

【０１４８】

しかしながら、分散重合法においては、得られるトナーは極めてシャープな粒度分布を示すが、使用する材料の選択が狭いことや有機溶剤の利用が廃溶剤の処理や溶剤の引火性に関する観点から製造装置が複雑で煩雑化しやすい。ソープフリー重合に代表される乳化重合法は、トナーの粒度分布が比較的揃うため有効であるが、使用した乳化剤や開始剤末端がトナー粒子表面に存在した時に環境特性を悪化させやすい。

【０１４９】

従って、本発明においては比較的容易に粒度分布がシャープな微粒子トナーが得られる常圧下での、または、加圧下での懸濁重合法が特に好ましい。一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめる所謂シード重合方法も本発明に好適に利用することができる。

【０１５０】

本発明のトナー製造方法に直接重合方法を用いる場合においては、以下の如き製造方法によって具体的にトナーを製造することが可能である。単量体中に低軟化点物質，着色剤，荷電制御剤，重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー，超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体系を、分散安

定剤を含有する水相中に通常の撹拌機またはホモミキサー，ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように撹拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の撹拌を行えば良い。重合温度は４０℃以上、一般的には５０～９０℃の温度に設定して重合を行う。また、重合反応後半に昇温しても良く、更に、トナー定着時の臭いの原因等となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・濾過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体系１００質量部に対して水３００～３０００質量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【０１５１】

本発明に用いられるより好ましいトナーは、透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）を用いたトナーの断層面測定法で低軟化点物質が、外殻樹脂層で内包化された直接重合法を用いて製造されたものである。定着性の観点から多量の低軟化点物質をトナーに含有せしめる必要性から、必然的な低軟化点物質を外殻樹脂中に内包化せしめる必要がある。内包化せしめない場合のトナーは、粉砕工程において特殊な凍結粉砕を利用しないと十分な微粉砕化ができず結果的に粒度分布の広いものしか得られず、装置へのトナー融着も発生し甚だ好ましくない。また冷凍粉砕においては、装置への結露防止策のため装置が煩雑化したり、仮にトナーが吸湿した場合においてはトナーの作業性低下を招き、更に乾燥工程を追加することも必要となり問題となる。該低軟化点物質を内包化せしめる具体的な方法としては、水系媒体中での材料の極性を主要単量体より低軟化点物質の方を小さく設定し、更に少量の極性の大きな樹脂又は単量体を添加せしめることで低軟化点物質を外殻樹脂で被覆した所謂コアーシェル構造を有するトナーを得ることができる。トナーの粒度分布制御や粒径の制御は、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用をする分散剤の種類や添加量を変える方法や機械的装置条件例えばローターの周速・パス回数・撹拌羽根形状等の撹拌条件や容器形状又は、水溶液中での固形分濃度等を制御することにより所定の本発明のトナーを得ることができる。

【０１５２】

本発明においてトナーの断層面を測定する具体的な方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナーを十分分散させた後温度４０℃の雰囲気中で２日間硬化させ得られた硬化物を四三酸化ルテニウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたミクロトームを用い薄片状のサンプルを切り出し透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）を用いトナーの断層形態を測定した。本発明においては、用いる該低軟化点物質と外殻を構成する樹脂との若干の結晶化度の違いを利用して材料間のコントラストを付けるため四三酸化ルテニウム染色法を用いることが好ましい。

【０１５３】

重合法によりトナーを製造する場合に用いられるラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体あるいは多官能性重合性単量体を使用することができる。

【０１５４】

単官能性重合性単量体としては、スチレン、α－メチルスチレン、β－メチルスチレン、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、ｐ－ｎ－ブチルスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ｐ－ｎ－ヘキシルスチレン、ｐ－ｎ－オクチルスチレン、ｐ－ｎ－ノニルスチレン、ｐ－ｎ－デシルスチレン、ｐ－ｎ－ドデシルスチレン、ｐ－メトキシスチレン、ｐ－フェニルスチレンなどのスチレン系重合性単量体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ｎ－プロピルアクリレート、ｉｓｏ－プロピルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、ｉｓｏ－ブチルアクリレート、ｔｅｒｔ－ブチルアクリレート、ｎ－アミルアクリレート、ｎ－ヘキシルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、ｎ－オクチルアクリレート、ｎ－ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、２－ベンゾイルオキシエチルアクリレートなどのアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ｎ－プロピルメタクリレート、ｉｓｏ－プロピルメタクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート、ｉｓｏ－ブチルメタクリレート、ｔｅｒｔ－ブチルメタクリレート、ｎ－アミルメタクリレート、ｎ

－ヘキシルメタクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート、ｎ－オクチルメタクリレート、ｎ－ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートなどのメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルなどのビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトン類などのビニル系重合性単量体等が挙げられる。

【０１５５】

多官能性重合性単量体としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、２，２’－ビス［４－（アクリロキシ・ジエトキシ）フェニル］プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、１，３－ブチレングリコールジメタクリレート、１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、２，２’－ビス［４－（メタクリロキシ・ジエトキシ）フェニル］プロパン、２，２’－ビス［４－（メタクリロキシ・ポリエトキシ）フェニル］プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等を挙げることができる。

【０１５６】

前記単官能性重合性単量体を単独あるいは２種以上組み合わせて、また、単官

能性重合性単量体と多官能性重合性単量体を組み合わせて使用することができる。また、前記多官能性重合性単量体を架橋剤として使用することも可能である。

【０１５７】

本発明において、トナーにコアーシェル構造を形成せしめるためには、極性樹脂を併用することが好ましい。本発明に使用できる極性重合体及び極性共重合体の如き極性樹脂を以下に例示する。

【０１５８】

極性樹脂としては、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き含窒素単量体の重合体もしくは含窒素単量体とスチレン－不飽和カルボン酸エステルとの共重合体；アクリロニトリルの如きニトリル系単量体；塩化ビニルの如き含ハロゲン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸の如き不飽和カルボン酸；不飽和二塩基酸；不飽和二塩基酸無水物；ニトロ系単量体の重合体もしくはそれとスチレン系単量体との共重合体；ポリエステル；エポキシ樹脂；が挙げられる。より好ましいものとして、スチレンと（メタ）アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、飽和または不飽和のポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が挙げられる。

【０１５９】

重合開始剤としては、例えば、２，２’－アゾビス－（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、１，１’－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）、２，２’－アゾビス－４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、ｔ－ブチルヒドロペルオキシド、ジ－ｔ－ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、２，４－ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、２，２－ビス（４，４－ｔ－ブチルペルオキシシクロヘキシル）プロパン、トリス－（ｔ－ブチルペルオキシ）トリアジンなどの過酸化物系開始剤や過酸化物を側鎖に有する高分子開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素などが使用される。

【０１６０】

重合開始剤は重合性単量体１００質量部当り０．５～２０質量部の添加量が好ましく、単独で又は、併用しても良い。

【０１６１】

また、本発明では分子量をコントロールするために、公知の架橋剤、連鎖移動剤を添加しても良く、好ましい添加量としては０．００１～１５質量部である。

【０１６２】

本発明において、乳化重合，分散重合，懸濁重合，シード重合，ヘテロ凝集法を用いる重合法等によって、重合法トナーを製造する際に用いられる分散媒には、いずれか適当な安定剤を使用する。例えば、無機化合物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機化合物として、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸及びその塩、デンプン、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリ（ハイドロオキシステアリン酸－ｇ－メタクリル酸メチル－ｅｕ－メタクリル酸）共重合体やノニオン系或はイオン系界面活性剤などが使用される。

【０１６３】

また、乳化重合法及びヘテロ凝集法を用いる場合には、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性イオン界面活性剤及びノニオン系界面活性剤が使用される。これらの安定剤は重合性単量体１００質量部に対して０．２～３０質量部を使用することが好ましい。

【０１６４】

これら安定化剤の中で、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい粒子を得るために、分散媒中にて該無機化合物を生成させても良い。

【０１６５】

また、これら安定化剤の微細な分散の為に、０．００１～０．１質量部の界面活性剤を使用してもよい。これは上記分散安定化剤の所期の作用を促進する為のものであり、その具体例としては、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【０１６６】

本発明のトナーは、通常一成分及び二成分系現像剤用として使用できる。一成分系現像剤として、磁性体を含有しない非磁性トナーを用いる場合には、ブレード又はローラを用い、現像スリーブにて強制的に摩擦帯電しスリーブ上にトナーを付着せしめることで搬送せしめる方法がある。

【０１６７】

次に本発明に使用可能なキャリアについて説明をする。

【０１６８】

本発明のキャリア粒子の体積基準の５０％粒径及び粒度分布の測定方法は、シンパテック（ＳＹＮＰＡＴＥＣ）社製で乾式分散機（ロドス＜ＲＯＤＯＳ＞）を備えたレーザー回折式粒度分布測定装置（ヘロス＜ＨＥＬＯＳ＞）を用いて、フィードエア圧力３ｂａｒ、吸引圧力０．１ｂａｒの条件で測定した。

【０１６９】

キャリア粒径は、体積基準による５０％粒径（Ｄ）が好ましくは１５～６０μｍ、より好ましくは２５～５０μｍであることがよい。さらにキャリアは、５０％粒径の２／３以下の粒径（２Ｄ／３≧）の粒子の含有量が、好ましくは５体積％以下、より好ましくは０．１～５体積％であることが良い。

【０１７０】

キャリアの５０％粒径が１５μｍ未満である場合には、キャリアの粒度分布の微粒子側の粒子による非画像部へのキャリア付着を良好に防止できない場合がある。キャリアの５０％粒径が６０μｍより大きい場合には、磁気ブラシの剛直さによるはきめは生じないが、大きさ故の画像のムラを生じてしまう場合がある。

【０１７１】

キャリアの形状としては、形状係数ＳＦ－１の値が好ましくは１００～１３０であるとよい。

【０１７２】

本発明において、形状係数を示すＳＦ－１とは、例えば日立製作所製ＦＥ－ＳＥＭ（Ｓ－８００）を用い倍率５００倍に拡大した像を１００個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して例えばニレコ社製画像解析装置（ＬｕｚｅｘＩＩＩ）に導入し解析を行い、下式より算出し得られた値を形状係数ＳＦ－１と定義する。

【０１７３】

【数２】

$$\text{形状係数（ＳＦ－１）} = \frac{(\text{MXLNG})^2}{\text{AREA}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

（式中、ＭＸＬＮＧは粒子の絶対最大長を示し、ＡＲＥＡは粒子の投影面積を示す。）

【０１７４】

形状係数ＳＦ－１は、粒子の丸さの度合を示す。

【０１７５】

キャリアのＳＦ－１が１３０より大きい場合には、添加した微粉体がキャリアの凹部に過剰に溜まるためにキャリアの帯電付与性が不均一な物となったり、ドラム表面を傷つけやすくなる。

【０１７６】

本発明において、キャリアの比抵抗は、$1\times10^{8}$～$1\times10^{16}\Omega\cdot$ｃｍであることが好ましく、より好ましくは、$1\times10^{9}$～$1\times10^{15}\Omega\cdot$ｃｍであることが良い。

【０１７７】

キャリアの比抵抗が$1\times10^{8}$未満であると、感光体表面へのキャリア付着を起こし易く、感光体に傷を生じさせたり、直接紙上に転写されたりして画像欠陥を起こし易くなる。さらに、現像バイアスが、キャリアを介してリークし、感光体ドラム上に描かれた静電潜像を乱してしまうことがある。

【０１７８】

キャリアの比抵抗が１×１０$^{16}$Ω・ｃｍを超えると、エッジ強調のきつい画像が形成され易く、さらに、キャリア表面の電荷がリークしづらくなるため、チャージアップ現象による画像濃度の低下や、新たに補給されたトナーへの帯電付与ができなくなくなることによるカブリ及び飛散などを起こしてしまうことがある。さらに、現像器内壁等の物質と帯電してしまい、本来与えられるべきトナーの帯電量が不均一になってしまうこともある。その他、静電気的な外添剤付着など、画像欠陥を引き起こしやすい。

【０１７９】

キャリアの比抵抗の測定は、真空理工（株）社製の粉体用絶縁抵抗測定器を用いて測定した。測定条件は、２３℃，６０％条件下に２４時間以上放置したキャリアを直径２０ｍｍ（０．２８３ｃｍ$^{2}$）の測定セル中にいれ、１２０ｇ／ｃｍ$^{2}$の荷重電極で挟み、厚みを２ｍｍとし、印加電圧を５００Ｖで測定した。

【０１８０】

キャリアの磁気特性は、１０００／４π（ｋＡ／ｍ）での磁化の強さが、好ましくは２０－１００（Ａｍ$^{2}$／ｋｇ）、より好ましくは３０～６５（Ａｍ$^{2}$／ｋｇ）であるような低磁気力であることが良い。

【０１８１】

キャリアの磁化の強さが１００（Ａｍ$^{2}$／ｋｇ）を超えるとキャリア粒径にも関係するが、現像極での現像スリーブ上に形成される磁気ブラシの密度が減少し、穂長が長くなり、かつ剛直化してしまうためコピー画像上に掃き目ムラが生じやすく、特に多数枚の複写又はプリントによるトナーの耐久劣化が生じやすい。

【０１８２】

キャリアの磁化の強さが２０（Ａｍ$^{2}$／ｋｇ）未満では、キャリア微粉を除去してもキャリアの磁気力が低下し、キャリア付着が生じやすく、トナー搬送性が低下し易い。

【０１８３】

キャリアの磁気特性の測定は、理研電子（株）製の振動磁場型磁気特性自動記録装置ＢＨＶ－３５を用いて行なった。測定条件としては、キャリア粉体の磁気

特性は１０００／４π（ｋＡ／ｍ）の外部磁場を作り、そのときの磁化の強さを求めた。キャリアを円筒状のプラスチック容器にキャリア粒子が動かないように十分密になるようにパッキングした状態に作製し、この状態で磁化モーメントを測定し、試料を入れたときの実際の重量を測定して、磁化の強さ（$Am^2$／ｋｇ）を求めた。

【０１８４】

本発明において、キャリアコアに用いる金属化合物粒子としては、下記式（１）又は（２）で表される磁性を有するマグネタイト又はフェライトが挙げられる。

$MO \cdot Fe_2O_3$　　・・・（１）

$M \cdot Fe_2O_4$　　・・・（２）

（式中、Ｍは３価、２価又は１価の金属イオンを示す。）

【０１８５】

Ｍとしては、Ｍｇ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｃａ、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｓｒ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｃｄ、Ｓｎ、Ｂａ、Ｐｂ及びＬｉが挙げられ、こえらは、単独あるいは複数で用いることができる。

【０１８６】

上記の磁性を有する金属化合物粒子の具体的化合物としては、例えば、マグネタイト、Ｚｎ－Ｆｅ系フェライト、Ｍｎ－Ｚｎ－Ｆｅ系フェライト、Ｎｉ－Ｚｎ－Ｆｅフェライト、Ｍｎ－Ｍｇ－Ｆｅ系フェライト、Ｃａ－Ｍｎ－Ｆｅ系フェライト、Ｃａ－Ｍｇ－Ｆｅ系フェライト、Ｌｉ－Ｆｅ系フェライト及びＣｕ－Ｚｎ－Ｆｅ系フェライトの如き鉄系酸化物が挙げられる。

【０１８７】

さらに、本発明において、キャリアコアに用いる金属化合物粒子としては、上記の磁性を有する金属化合物と下記の非磁性の金属化合物とを混合して用いても良い。

【０１８８】

非磁性の金属化合物としては、例えば、$Al_2O_3$、$SiO_2$、ＣａＯ、$TiO_2$、$V_2O_5$、ＣｒＯ、$MnO_2$、$\alpha$－$Fe_2O_3$、ＣｏＯ、ＮｉＯ、ＣｕＯ、ＺｎＯ

、ＳｒＯ、$Y_2O_3$及び$ZrO_2$が挙げられる。この場合、１種類の金属化合物を用いることもできるが、とくに好ましくは少なくとも２種以上の金属化合物を混合して用いるのが良い。その場合には、比重や形状が類似している粒子を用いるのが結着樹脂との密着性及びキャリアコア粒子の強度を高めるためにより好ましい。

【０１８９】

組み合わせの具体例としては、例えば、マグネタイトとヘマタイト、マグネタイトとr－$Fe_2O_3$、マグネタイトと$SiO_2$、マグネタイトと$Al_2O_3$、マグネタイトと$TiO_2$、マグネタイトとＣａ－Ｍｎ－Ｆｅ系フェライト、マグネタイトとＣａ－ＭｇＦｅ系フェライトが好ましく用いることができる。中でもマグネタイトとヘマタイトの組み合わせが特に好ましく用いることができる。

【０１９０】

本発明に用いるキャリアコア粒子の結着樹脂としては、熱硬化性樹脂であり、一部または全部が３次元的に架橋されている樹脂であることが好ましい。このことにより、分散する金属化合物粒子を強固に結着できるため、キャリアコアの強度を高めることができ、多数枚の複写においても金属化合物の脱離が起こり難く、さらに、被覆樹脂を、より良好に被覆することができ、その結果、吸着水分量を本発明の範囲内に制御することが容易になる。

【０１９１】

磁性体分散型キャリアコアを得る方法としては、特に以下に記載する方法に限定されるものではないが、本発明においては、モノマーと溶媒が均一に分散又は溶解されているような溶液中から、モノマーを重合させることにより粒子を生成する重合法の製造方法、特に、キャリアコア粒子中に分散する金属酸化物に、親油化処理を施すことにより、粒度分布のシャープな、微粉の少ない磁性体分散型樹脂キャリアコアを得る方法が、好適に用いられる。

【０１９２】

本発明においては、高画質化を達成するために重量平均粒径が１～１０μｍの小粒径トナーと組み合わせて用いられるキャリアの場合、キャリア粒径もトナーの粒径に応じて小粒径化することが好ましく、上述した製造方法ではキャリア粒

径を小粒径化させても平均粒径に関係なく微粉の少ないキャリアを製造できることから特に好ましい。

【０１９３】

キャリアコア粒子の結着樹脂に使用されるモノマーとしては、ラジカルの重合性モノマーを用いることができる。例えばスチレン；ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メトキシスチレン、ｐ－エチルスチレン、ｐ－ターシャリーブチルスチレンの如きスチレン誘導体；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸２－クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ｎ－オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノメチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ベンジルの如きメタクリル酸エステル類；２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルエーテル、イソブチルエーテル、$\beta$－クロルエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ｐ－メチルフェニルエーテル、ｐ－クロルフェニルエーテル、ｐ－ブロムフェニルエーテル、ｐ－ニトロフェニルビニルエーテル、ｐ－メトキシフェニルビニルエーテルの如きビニルエーテル；ブタジエンの如きジエン化合物を挙げることができる。

【０１９４】

これらのモノマーは単独または混合して使用することができ、好ましい特性が得られるような好適な重合体組成を選択することができる。

【０１９５】

前述したように、キャリアコア粒子の結着樹脂は３次元的に架橋されていることが好ましいが、結着樹脂を３次元的に架橋させるための架橋剤としては、重合

性の２重結合を一分子当たり２個以上有する架橋剤を使用することが好ましい。このような架橋剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンの如き芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、１，３－ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、１，４－ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールアクロキシジメタクリレート、Ｎ，Ｎ－ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド及びジビニルスルフォンが挙げられる。これらは、２種類以上を適宜混合して使用しても良い。架橋剤は、重合性混合物にあらかじめ混合しておくこともできるし、必要に応じて適宜重合の途中で添加することもできる。

【０１９６】

その他のキャリアコア粒子の結着樹脂のモノマーとして、エポキシ樹脂の出発原料としてなるビスフェノール類とエピクロルヒドリン；フェノール樹脂のフェノール類とアルデヒド類；尿素樹脂の尿素とアルデヒド類；メラミンとアルデヒド類が挙げられる。

【０１９７】

もっとも好ましい結着樹脂は、フェノール系樹脂である。その出発原料としては、フェノール、ｍ－クレゾール、３，５－キシレノール、ｐ－アルキルフェノール、レゾルシル、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールの如きフェノール化合物、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、フルフラールの如きアルデヒド化合物が挙げられる。特にフェノールとホルマリンの組み合わせが好ましい。

【０１９８】

これらのフェノール樹脂又はメラミン樹脂を用いる場合には、硬化触媒として塩基性触媒を用いることができる。塩基性触媒として通常のレゾール樹脂製造に

使用される種々のものを用いることができる。具体的にはアンモニア水、ヘキサメチレンテトラミン、ジエチルトリアミン、ポリエチレンイミンの如きアミン類を挙げることができる。

【０１９９】

本発明において、キャリアコアに含有される金属化合物は、親油化処理されていることが磁性キャリア粒子の粒度分布をシャープにすること及び金属化合物粒子のキャリアからの脱離を防止する上で好ましい。親油化処理された金属化合物を分散させたキャリアコア粒子を形成する場合、モノマーと溶媒が均一に分散又は溶解している液中から重合反応が進むと同時に溶液に不溶化した粒子が生成する。そのときに金属酸化物が粒子内部で均一に、かつ高密度に取り込まれる作用と粒子同士の凝集を防止し粒度分布をシャープ化する作用があると考えられる。更に、親油化処理を施した金属化合物を用いた場合、フッ化カルシウムの如き懸濁安定剤を用いる必要がなく、懸濁安定剤がキャリア表面に残存することによる帯電性阻害、コート時におけるコート樹脂の不均一性、シリコーン樹脂の如き反応性樹脂をコートした場合における反応阻害を防止することができる。

【０２００】

親油化処理は、エポキシ基、アミノ基及びメルカプト基から選ばれた、１種又は２種以上の官能基を有する有機化合物や、それらの混合物である親油化処理剤で処理されていることが好ましい。特に、本発明の吸着水分量の範囲を容易に達成し、帯電付与能が安定したキャリアを得るためには、エポキシ基が好ましく用いられる。

【０２０１】

磁性金属酸化物粒子は、磁性金属酸化物粒子１００質量部当り好ましくは０．１～１０質量部、より好ましくは０．２～６質量部の親油化処理剤で処理されているのが磁性金属酸化物粒子の親油性及び疎水性を高める上で好ましい。

【０２０２】

エポキシ基を有する親油化処理剤としては、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）トリメトキシシラン、エピクロルヒドリン、グリ

シドール及びスチレン－（メタ）アクリル酸グリシジル共重合体が挙げられる。

【０２０３】

アミノ基を持つ親油化処理剤としては、例えば、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルメトキシジエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）－γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、エチレンジアミン、エチレントリアミン、スチレン－（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体及びイソプロピルトリ（Ｎ－アミノエチル）チタネート等が用いられる。

【０２０４】

メルカプト基を有する親油化処理剤としては、例えば、メルカプトエタノール、メルカプトプロピオン酸及びγ－メルカプトプロピルトリメトキシシランが用いられる。

【０２０５】

キャリアコア表面を被覆する樹脂は、特に限定を受けるものではない。具体的には、例えば、ポリスチレン、スチレン－アクリル共重合体の如きアクリル樹脂、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリフッ化ビニリデン樹脂、フルオロカーボン樹脂、パーフロロカーボン樹脂、溶剤可溶性パーフロロカーボン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、石油樹脂、セルロース、セルロース誘導体、ノボラック樹脂、低分子量ポリエチレン、飽和アルキルポリエステル樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、マレイン樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、無水マレインとテレフタル酸と多価アルコールとの重縮合によって得られる不飽和ポリエステル、尿素樹脂、メラミン樹脂、尿素－メラミン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、グアナミン樹脂、メラミン－グアナミン樹脂、アセトグアナミン樹脂、グリプタール樹脂、フラン樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂

、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂及びポリウレタン樹脂を挙げることができる。

【０２０６】

中でもシリコーン樹脂は、コアとの密着性、スペント防止の観点から、好ましく用いられる。シリコーン樹脂は、単独で用いることもできるが、被覆層の強度を高め好ましい帯電に制御するために、カップリング剤と併用して用いることが好ましい。更に、前述のカップリング剤は、その一部が、樹脂をコートする前に、キャリアコア表面に処理される、いわゆるプライマー剤として用いられることが好ましく、その後の被覆層が、共有結合を伴った、より密着性の高い状態で形成することができる。

【０２０７】

カップリング剤としては、アミノシランを用いると良い。その結果、ポジ帯電性を持ったアミノ基をキャリア表面に導入でき、良好にトナーに負帯電特性を付与できる。更に、アミノ基の存在は、金属化合物に好ましく処理されている親油化処理剤と、シリコーン樹脂の両者を活性化させるため、シリコーン樹脂のキャリアコアとの密着性を更に高め、同時に樹脂の硬化を促進することでより強固な被覆層を形成することができる。

【０２０８】

以下、実施例の画像形成装置（画像記録装置）について説明する。

【０２０９】

図１は本発明に従う画像形成装置例の概略構成模型図である。本例の画像形成装置は、転写方式電子写真プロセス利用、接触帯電方式、反転現像方式、クリーナレス、最大通紙サイズがＡ３サイズのレーザビームプリンタである。

【０２１０】

（１）プリンタの全体的概略構成

ａ）感光ドラム

１は回転ドラム型の電子写真感光体（以下、感光ドラムと記す）である。この感光ドラム１は、図２の層構成模型図のように、アルミニウム製シリンダ（導電性ドラム基体）１ａの表面に、光の干渉を抑え、上層の接着性を向上させる下引

き層１ｂと、光電荷発生層１ｃと、電荷輸送層１ｄの３層を下から順に塗り重ねた構成をしている。

【０２１１】

本発明の感光ドラムは上記に限られるものではない。以下につぎに電子写真感光体の典型的な構成について、図３、図４および図５により説明する。

【０２１２】

感光層が有機光導電体を主成分として構成され、有機光導電体としては、ポリビニールカルバゾール等の有機光導電性ポリマーを用いたもの、あるいは低分子量の有機光導電性物質を結着樹脂中に含有したものなどがある。

【０２１３】

図３の電子写真感光体は、導電性支持体１６上に感光層１７が設けられており、この感光層１７は結着樹脂中に電荷発生物質１８を分散含有した電荷発生層１９と電荷輸送層２０の積層構造である。この場合電荷輸送層２０は、電荷発生層１９の上に積層されている。

【０２１４】

図４の電子写真感光体は、図３の場合と異なり、電荷輸送層２０は電荷発生層１９の下に積層されている。この場合、電荷発生層１９中には電荷輸送物質が含有されていてもよい。

【０２１５】

図５の電子写真感光体は、導電性支持体１６上に感光層１７が設けられており、この感光層１７は結着樹脂中に電荷発生物質１８と電荷輸送物質（図示せず）が含有されている。

【０２１６】

これらのうち、図３に示すように、導電性支持体１６側から電荷発生層１９、次いで、電荷輸送層２０の順で積層されている構造の感光体が本発明においては好ましい。

【０２１７】

導電性支持体１６としては、アルミニウム、ステンレスなどの金属、紙、プラスチックなどの円筒状シリンダー、シートまたはフィルムなどが用いられる。ま

た、これらの円筒状シリンダー、シートまたはフィルムは、必要に応じて導電性ポリマー層、あるいは酸化スズ、酸化チタン、銀粒子などの導電性粒子を含有する樹脂層を有していてもよい。

【０２１８】

また、導電性支持体１６と感光層１７の間にはバリアー機能と下引き機能を持つ下引き層（接着層）を設けることができる。

【０２１９】

下引き層は感光層の接着性改良、塗工性改良、支持体の保護、支持体の欠陥の被覆、支持体からの電荷注入性改良、感光層の電気的破壊に対する保護などのために形成される。その膜厚は０．２～２μｍ程度である。

【０２２０】

電荷発生物質としては、ビリリウム、チオピオリリウム系染料、フタロシアニン系顔料、アントアントロン顔料、ジベンズビレンキノン顔料、ピラトロン顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン系顔料、非対称キノシアニン、キノシアニンなどを用いることができる。

【０２２１】

電荷輸送物質としては、ヒドラゾン系化合物、ピラゾリン系化合物、スチリル系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、トリアリールメタン系化合物、ポリアリールアルカン系化合物などを用いることができる。

【０２２２】

電荷発生層１９は、上記電荷発生物質を０．５～４倍量の結着剤樹脂、および溶剤と共に、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルなどの方法でよく分散し、塗布、乾燥されて形成される。その厚みは５μｍ以下、特には０．０１～１μｍの範囲が好ましい。

【０２２３】

電荷輸送層２０は、一般的には上記電荷輸送物質と結着剤樹脂を溶剤に溶解し、塗布して形成する。電荷輸送物質と結着剤樹脂との混合割合は２：１～１：２程度である。溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化

水素類、クロルベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素などの塩素系炭化水素類、などが用いられる。この溶液を塗布する際には、例えば浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法などのコーティング法を用いることができ、乾燥は１０℃～２００℃、好ましくは２０℃～１５０℃の範囲の温度で５分～５時間、好ましくは１０分～２時間で送風乾燥または静止乾燥下で行うことができる。生成した電荷輸送層の膜厚は５～３０μｍ、特には１０～２５μｍの範囲が好ましい。

【０２２４】

電荷発生層１９および電荷輸送層２０を形成するのに用いられる結着樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリフェニレンオキシド、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂、および不飽和樹脂等から選ばれる樹脂が好ましい。特に好ましい樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、スチレン－アクリロニトリル共重合体、ポリカーボネート樹脂またはジアリルフタレート樹脂が挙げられる。

【０２２５】

また、電荷発生層あるいは電荷輸送層には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、潤滑剤など種々の添加剤を含有させることができる。

【０２２６】

ｂ）帯電手段

２は感光ドラム１の周面を一様に帯電処理する帯電手段としての接触帯電装置（接触帯電器）であり、本例は帯電ローラ（ローラ帯電器）である。

【０２２７】

この帯電ローラ２は、芯金２ａの両端部をそれぞれ不図示の軸受け部材により回転自在に保持させると共に、押し圧ばね２ｅによって感光ドラム方向に付勢して感光ドラム１の表面に対して所定の押圧力をもって圧接させており、感光ドラム１の回転に従動して回転する。感光ドラム１と帯電ローラ２との圧接部が帯電部（帯電ニップ部）ａである。

【０２２８】

帯電ローラ２の芯金２ａには電源Ｓ１より所定の条件の帯電バイアス電圧が印加されることにより回転感光ドラム１の周面が所定の極性・電位に接触帯電処理される。本例において、帯電ローラ２に対する帯電バイアス電圧は直流電圧（Ｖｄｃ）と交流電圧（Ｖａｃ）とを重畳した振動電圧である。

【０２２９】

直流電圧；－５００Ｖ

交流電圧；周波数ｆ１０００Ｈｚ、ピーク間電圧Ｖｐｐ１４００Ｖ、正弦波とを重畳した振動電圧であり、感光ドラム１の周面は－５００Ｖ（暗電位Ｖｄ）に一様に接触帯電処理される。

【０２３０】

帯電ローラ２の長手長さは３２０ｍｍであり、図２の層構成模型図のように、芯金（支持部材）２ａの外回りに、弾性層２ｂと、抵抗制御層２ｃと、表面層２ｄを下から順次に積層した３層構成である。弾性層２ｂは帯電音を低減するための発泡スポンジ層であり、抵抗制御層２ｃは帯電ローラ全体として均一な抵抗を得るための導電層であり、表面層２ｄは感光ドラム１上にピンホール等の欠陥があってもリークが発生するのを防止するために設けている保護層である。

【０２３１】

さらに詳細に説明する。

【０２３２】

図２において、２は帯電部材、２ａは導電性支持体、２ｂは弾性層、２ｃは抵抗制御層、２ｄは表面層を示す。帯電ローラは抵抗制御層２ｃのない弾性層２ｂと表面層２ｄの構成であってもよい。

【０２３３】

本発明に用いられる導電性支持体２ａは、鉄、銅、ステンレス、アルミニウム及びニッケル等の金属を用いることができる。更に、これらの金属表面に防錆や耐傷性付与を目的としてメッキ処理を施しても構わないが、導電性を損なわないことが必要である。

【０２３４】

帯電ローラ２において、弾性層２ｂには、帯電ローラ２の感光体１に対する良

好な均一密着性を確保するために適当な弾性を持たせてある。

【０２３５】

弾性層２ｂの導電性はゴム等の弾性材料中にカーボンブラック等の導電性粒子あるいはアルカリ金属塩及びアンモニウム塩等の導電剤を添加することにより調整される。弾性はプロセス油及び可塑剤等の添加により調整される。弾性層２ｂの具体的弾性材料としては、例えば、天然ゴム、エチレンプロピレンジエンメチレンゴム（ＥＰＤＭ）、スチレンーブタジエンゴム（ＳＢＲ）、シリコーンゴム、ウレタンゴム、エピクロルヒドリンゴム、イソプレンゴム（ＩＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、ニトリルーブタジエンゴム（ＮＢＲ）及びクロロプレンゴム（ＣＲ）等の合成ゴム、更にはポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂及びフッ素樹脂等の樹脂も挙げられる。また、前述の弾性材料の発泡体を弾性層２ｂに用いてもよい。

【０２３６】

前記弾性層の電気抵抗は、$1\times10^{3}$～$1\times10^{10}$［Ωｃｍ］の範囲の導電性を有していることが好ましい。また、膜厚は導電性支持体の径にもよるので、特に制限を受けるものではない。

【０２３７】

表面層２ｄは弾性層２ｂ中の可塑剤等の帯電ローラ表面へのブリードアウトを防止するためや帯電ローラ表面の滑り性や平滑性を維持するために設けることが多い。表面層２ｄは塗工あるいはチューブを被覆することによって設ける。

【０２３８】

表面層２ｄを塗工により設ける場合、具体的な材料としては、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂及びシリコーン樹脂等の樹脂、更にはエピクロルヒドリンゴム、ウレタンゴム、クロロプレンゴム及びアクリロニトリル系ゴム等が挙げられる。塗工方法としては、浸漬塗工法、ロール塗工法及びスプレー塗工法などがよい。

【０２３９】

また、表面層２ｄをチューブを被覆することにより設ける場合、具体的な材料としては、ナイロン１２、ＰＦＡ（４フッ化エチレンーパーフルオロアルキルビ

ニルエーテル共重合樹脂）、ＰＶＤＦ（ポリフッ化ビニリデン）、ＦＥＰ（４フッ化エチレン－６フッ化プロピレン共重合樹脂）、更にはポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリエステル系及びポリアミド系等の熱可塑性エラストマーが挙げられる。

【０２４０】

チューブは熱収縮性チューブであってもよいし、非熱収縮性チューブであってもよい。表面層２ｄにも適度な導電性を持たせるため、カーボンブラック及びカーボングラファイトのような導電性粒子や、導電性酸化チタン、導電性酸化亜鉛及び導電性酸化錫等の導電性金属酸化物等の導電剤が用いられる。

【０２４１】

前記表面層の電気抵抗は、$1\times10^{6}$～$1\times10^{14}$［Ωｃｍ］の範囲であることが好ましい。

【０２４２】

また、膜厚は、２乃至５００$\mu$ｍであることが好ましい。より好ましくは、２乃至２５０$\mu$ｍである。

【０２４３】

抵抗制御層２ｃは帯電部材の抵抗を制御するために設けることが多い。抵抗制御層２ｃの具体的材料としては、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂等の樹脂、さらにはエピクロルヒドリンゴム、ウレタンゴム、クロロプレンゴム及びアクリロニトリル系ゴム等が挙げられる。抵抗制御層２ｃにも抵抗調整を目的として、カーボンブラックやカーボングラファイトのような導電性粒子や、導電性酸化チタン、導電性酸化亜鉛及び導電性酸化錫等の導電性金属酸化物あるいはアルカリ金属塩及びアンモニウム塩等の導電剤を分散することができる。

【０２４４】

抵抗制御層２ｃもまた塗工あるいはチューブを被覆することによって設ける。

【０２４５】

前記抵抗制御層の電気抵抗は、$1\times10^{6}$～$1\times10^{10}$［Ωｃｍ］の範囲であることが好ましい。

【０２４６】

また、膜厚は、１０乃至１０００μｍであることが好ましい。より好ましくは、１０乃至７５０μｍである。

【０２４７】

本発明における体積抵抗率の測定は、ＪＩＳ　Ｋ　６９１１に準じて行ったものである。

【０２４８】

図２において、２ｆは帯電ローラクリーニング部材であり、本例では可撓性を持つクリーニングフィルムである。このクリーニングフィルム２ｆは帯電ローラ２の長手方向に対し平行に配置され且つ同長手方向に対し一定量の往復運動をする支持部材２ｇに一端を固定され、自由端側近傍の面において帯電ローラ２と接触ニップを形成するよう配置されている。支持部材２ｇがプリンタの駆動モーターによりギア列を介して長手方向に対し一定量の往復運動駆動されて帯電ローラ表面層２ｄがクリーニングフィルム２ｆで摺擦される。これにより帯電ローラ表面層２ｄの付着汚染物（微粉トナー、外添剤など）の除去がなされる。

【０２４９】

ｃ）情報書き込み手段

３は帯電処理された感光ドラム１の面に静電潜像を形成する情報書き込み手段としては露光である。ＬＥＤアレイを用いる方法、半導体レーザを用いる方法、液晶シャッタアレイを用いた方などがある。

【０２５０】

本例は半導体レーザを用いたレーザビームスキャナである。画像読み取り装置等のホスト装置からプリンタ側に送られた画像信号に対応して変調されたレーザ光を出力して回転感光ドラム１の一様帯電処理面を露光位置ｂにおいてレーザ走査露光Ｌ（イメージ露光）する。このレーザ走査露光Ｌにより感光ドラム１面のレーザ光で照射されたところの電位が低下することで、回転感光ドラム１面には走査露光した画像情報に対応した静電潜像が順次に形成されていく。

【０２５１】

ｄ）現像手段

４は感光ドラム１上の静電潜像に現像剤（トナー）を供給し静電潜像を可視化する現像手段としての現像装置（現像器）であり、本例は二成分磁気ブラシ現像方式の反転現像装置である。

【０２５２】

４ａは現像容器、４ｂは非磁性の現像スリーブであり、この現像スリーブ４ｂはその外周面の一部を外部に露呈させて現像容器４ａ内に回転可能に配設してある。４ｃは非回転に固定して現像スリーブ４ｂ内に挿設したマグネットローラ、４ｄは現像剤コーティングブレード、４ｅは現像容器４ａに収容した二成分現像剤、４ｆは現像容器４ａ内の底部側に配設した現像剤撹拌部材、４ｇはトナーホッパーであり、補給用トナーを収容させてある。

【０２５３】

而して、回転する現像スリーブ４ｂの面に薄層としてコーティングされ、現像部ｃに搬送された現像剤中のトナー分が現像バイアスによる電界によって感光ドラム１面に静電潜像に対応して選択的に付着することで静電潜像がトナー画像として現像される。本例の場合は感光ドラム１面の露光明部にトナーが付着して静電潜像が反転現像される。

【０２５４】

現像部ｃを通過した現像スリーブ４ｂ上の現像剤薄層は引き続く現像スリーブの回転に伴い現像容器４ａ内の現像剤溜り部に戻される。

【０２５５】

現像容器４ａ内の二成分現像剤４ｅのトナー濃度を所定の略一定範囲内に維持させるために、現像容器４ａ内の二成分現像剤４ｅのトナー濃度が不図示の例えば光学式トナー濃度センサーによって検知され、その検知情報に応じてトナーホッパー４ｇが駆動制御されて、トナーホッパー内のトナーが現像容器４ａ内の二成分現像剤４ｅに補給される。二成分現像剤４ｅに補給されたトナーは撹拌部材４ｆにより撹拌される。

【０２５６】

ｅ）転写手段・定着手段

５は転写装置であり、本例は転写ローラである。この転写ローラ５は感光ドラ

ム１に所定の押圧力をもって圧接させてあり、その圧接ニップ部が転写部ｄである。この転写部ｄに不図示の給紙機構部から所定の制御タイミングにて転写材（被転写部材、記録材）Ｐが給送される。

【０２５７】

転写部ｄに給送された転写材Ｐは、回転する感光ドラム１と転写ローラ５の間に挟持されて搬送され、その間、転写ローラ５に電源Ｓ３からトナーの正規帯電極性である負極性とは逆極性である正極性の転写バイアス、本例では＋２ｋＶが印加されることで、転写部ｄを挟持搬送されていく転写材Ｐの面に感光ドラム１面側のトナー画像が順次に静電転写されていく。

【０２５８】

転写部ｄを通ってトナー画像の転写を受けた転写材Ｐは、回転感光ドラム１面から順次に分離されて定着装置６（例えば熱ローラ定着装置）へ搬送されてトナー画像の定着処理を受けて画像形成物（プリント、コピー）として出力される。

【０２５９】

（２）クリーナレスシステムおよびトナー帯電量制御

本例のプリンタはクリーナレスであり、転写材Ｐに対するトナー画像転写後の感光ドラム１面に若干量残留する転写残トナーを除去する専用のクリーニング装置は具備させていない。転写後の感光ドラム１面上の転写残トナーは引き続く感光ドラム１の回転に伴い帯電部ａ、露光部ｂを通って現像部ｃに持ち運ばれて、現像装置４により現像同時クリーニング（回収）される（クリーナレスシステム）。

【０２６０】

本実施例においては現像装置４の現像スリーブ４ｂは前述したように現像部ｃにおいて、感光ドラム１面の進行方向とは逆方法に回転させており、これは感光ドラム１上の転写版トナーの回収に有利である。

【０２６１】

感光ドラム１面上の転写残トナーは露光部ｂを通るので露光工程はその転写残トナー上からなされるが、転写残トナーの量は少ないため、大きな影響は現れない。

【０２６２】

ただ前述のように、転写残トナーには帯電極性が正規極性のもの、逆極性のもの（反転トナー）、帯電量が少ないものが混在しており、その内の反転トナーや帯電量が少ないトナーが帯電部ａを通過する際に帯電ローラ２に付着することで帯電ローラが許容以上にトナー汚染して帯電不良を生じることになる。

【０２６３】

また、感光ドラム１面上の転写残トナーの現像装置３による現像兼回収を効果的に行なわせるためには、現像部ｃに持ち運ばれる感光ドラム上の転写残トナーの帯電極性が正規極性であり、かつその帯電量が現像装置によって感光ドラムの静電潜像を現像できるトナーの帯電量であることが必要である。反転トナーや帯電量が適切でないトナーについては感光ドラム上から現像装置に除去・回収できず、不良画像の原因となってしまう。

【０２６４】

そこで本実施例においては、転写部ｄよりも感光ドラム回転方向下流側で、帯電部ａよりも感光ドラム回転方向上流側の位置において、転写残トナーの帯電極性を正規極性である負極性に揃えるためのトナー（現像剤）帯電量制御手段７を設けている。

【０２６５】

転写残トナーの帯電極性を正規極性である負極性に揃えることにより、さらに下流に位置する帯電部ａで、該転写残トナーの上から感光ドラム１面上を帯電処理する際に、感光ドラム１への鏡映力が大きくし、転写残トナーの帯電ローラ２への付着を防止するのである。

【０２６６】

次に現像工程における転写残トナーの回収について述べる。

【０２６７】

現像装置４は上述したとおりで、現像を行う際に転写残トナーを清掃するクリーナレス方式である。

【０２６８】

感光ドラム１上の転写残トナーが現像装置４に回収されるためのトナー帯電量

は、前記現像剤帯電量制御手段で帯電処理されたときの帯電量の絶対値よりも小さい絶対値の帯電量にすることが必要である。これはいわゆる除電であり、転写残トナーの帯電量が高いとドラムとの親和力の方が勝り、現像装置４に回収されなくなり、画像欠陥を生じることによる。

【０２６９】

しかしながら、上述したように帯電ローラ２へのトナー付着を防止するために、トナー帯電量制御手段７によって負極性に大きく帯電された転写残トナーを、現像装置４において回収させるためには、除電を行う必要がある。その除電は帯電部ａでなされる。即ち、帯電ローラ２には前記したように１０００Ｈｚ、１４００Ｖの交流電圧が印加されていることにより、転写残トナーは交流除電されるのである。また、帯電ローラ２への印加交流電圧の調整により帯電部ａを通過後のトナー帯電量を交流除電で調整することができる。現像工程においては、トナーが現像されるべきではない感光ドラム１上の転写残トナーは、上記の理由で現像装置４に回収される。

【０２７０】

かくして、転写部ｄから帯電部ａへ持ち運ばれる感光ドラム１上の転写残トナーのトリボをトナー帯電量制御手段７で正規極性である負極性に揃えて帯電処理することで転写残トナーの帯電ローラ２への付着を防止しつつ、帯電ローラ２で感光ドラム１を所定の電位に帯電すると同時に、上記のトナー帯電量制御手段７で正規極性である負極性に帯電処理された転写残トナーの帯電量を、現像装置４によって感光ドラムの静電潜像を現像できる適切な帯電量に制御することで現像装置での転写残トナーの回収も効率的になされるもので、これにより、帯電不良や不良画像がなく、しかもクリーナレスシステムのメリットを生かした画像形成装置を提供できる。

【０２７１】

【実施例】

本発明を以下に実施例を示すことでより具体的に説明するが、これは本発明になんら限定するものではない。

【０２７２】

以下にキャリアの製造方法について説明する。

【０２７３】

（磁性キャリアの製造例１）

水媒体中にフェノール／ホルムアルデヒドモノマー（５０：５０）を混合分散した後、モノマー質量に対して、チタンカップリング剤で表面処理した０．２５μｍのマグネタイト粒子６００質量部、０．６μｍのヘマタイト粒子４００質量部を均一に分散させ、アンモニアを適宜添加しつつモノマーを重合させ、磁性粒子内包球状磁性樹脂キャリア芯材１（平均粒径３３μｍ，飽和磁化３８Ａｍ$^2$／ｋｇ）を得た。

【０２７４】

一方、トルエン２０質量部，ブタノール２０質量部，水２０質量部，氷４０質量部を四つ口フラスコにとり、撹拌しながら$CH_3SiCl_3$１５モルと（$CH_3$）$_2SiCl_2$１０モルとの混合物４０質量部を加え、更に３０分間撹拌した後、６０℃で１時間縮合反応を行った。その後シロキサンを水で十分に洗浄し、トルエン－メチルエチルケトン－ブタノール混合溶媒に溶解して固型分１０％のシリコーンワニスを調製した。

【０２７５】

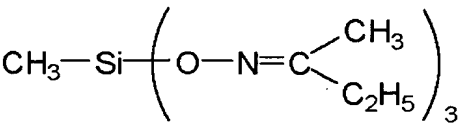
このシリコーンワニスにシロキサン固型分１００質量部に対して２．０質量部のイオン交換水および２．０質量部の下記硬化剤（１）、１．０質量部の下記アミノシランカップリング剤（２）および、５．０質量部の下部シランカップリング剤（３）を同時添加し、キャリア被覆溶液Ｉを作製した。この溶液Ｉを塗布機（岡田精工社製：スピラコータ）により、前述のキャリア芯材１００質量部に、樹脂コート量が１質量部となるように塗布し、コートキャリア１を得た。

【０２７６】

このキャリアは５０％粒径が３３μｍであり、５０％粒径の２／３以下の粒径（２Ｄ／３≧）の粒子の含有量が３．２体積％であり、ＳＦ－１の値は１１３であった。さらに比抵抗が$7\times10^{13}$Ωｃｍであり、飽和磁化が４１Ａｍ$^2$／ｋｇであった。

【０２７７】

【化２】

(1) 

(2) $(CH_3)_2N-C_3H_6-Si-(OCH_3)_3$

(3) $n \cdot C_3H_7-Si-(OCH_3)_3$

【０２７８】

（磁性キャリアの製造例２）

製造例１において得られたキャリアを分級することによって、体積平均による５０％径が１３μｍのコートキャリア２を得た。

【０２７９】

（磁性キャリアの製造例３）

製造例１において得られたキャリアを分級することによって、体積平均による５０％径が７０μｍのコートキャリア３を得た。

【０２８０】

（磁性キャリアの製造例４）

ＭｇＯ１５質量部，ＭｎＯ１０質量部，$Fe_2O_3$７５質量部を使用して微粒化した後、水を添加し造粒した後、１２００℃にて焼成し、体積平均による５０％径が３３μｍで、５０％粒径の２／３以下の粒径（２Ｄ／３≧）の粒子の含有量が９．４体積％のフェライトキャリア芯材を得た。

【０２８１】

上記芯材に、製造例１と同様に樹脂コートを行い、コートキャリア４を得た。このキャリアのＳＦ－１の値は１２６であった。さらに比抵抗が$3\times10^{12}\Omega$ｃｍであり、飽和磁化が５７$Am^2$／ｋｇであった。

【０２８２】

（磁性キャリアの製造例５）

製造例４で得られたフェライトキャリア芯材を分級し、体積平均による５０％径が３８μｍで、５０％粒径の２／３以下の粒径（２Ｄ／３≧）の粒子の含有量

が４．１体積％のフェライトキャリア芯材を得た。上記芯材に、製造例１と同様に樹脂コートを行い、コートキャリア５を得た。

【０２８３】

（磁性キャリアの製造例６）

製造例４で得られたフェライトキャリア芯材を粉砕、分級し、体積平均による５０％径が３６μｍで、５０％粒径の２／３以下の粒径（２Ｄ／３≧）の粒子の含有量が４．２体積％のフェライトキャリア芯材を得た。

【０２８４】

上記芯材に、製造例１と同様に樹脂コートを行い、コートキャリア６を得た。このキャリアのＳＦ－１の値は１３９であった。

【０２８５】

（磁性キャリアの製造例７）

製造例１において、マグネタイト２００質量部、ヘマタイト８００質量部に変更すること以外は同様にして、コートキャリア７を得た。

【０２８６】

このキャリアは５０％粒径が３６μｍであり、５０％粒径の２／３以下の粒径（２Ｄ／３≧）の粒子の含有量が４．４体積％であり、ＳＦ－１の値は１１５であった。さらに比抵抗は$2\times10^{16}\Omega$ｃｍであり、飽和磁化は１８$Am^2$／ｋｇであった。

【０２８７】

（磁性キャリアの製造例８）

製造例１において、溶液Ｉにカーボンブラックを１％含有させること以外は同様にして、コートキャリア８を得た。

【０２８８】

このキャリアは５０％粒径が３４μｍであり、５０％粒径の２／３以下の粒径（２Ｄ／３≧）の粒子の含有量が３．９体積％であり、ＳＦ－１の値は１１８であった。さらに比抵抗は$8\times10^{6}\Omega$ｃｍであり、飽和磁化は４７$Am^2$／ｋｇであった。

【０２８９】

（磁性キャリアの製造例９）

製造例１において、マグネタイト１０００質量部、ヘマタイト０質量部に変更すること以外は同様にして、コートキャリア９を得た。

【０２９０】

このキャリアは５０％粒径が３８μｍであり、５０％粒径の２／３以下の粒径（２Ｄ／３≧）の粒子の含有量が４．４体積％であり、ＳＦ－１の値は１１６であった。さらに比抵抗は５×１０$^{14}$Ωｃｍであり、飽和磁化は１０２Ａｍ$^{2}$／ｋｇであった。

【０２９１】

上記得られたコートキャリア１～９の物性を表１に示す。

【０２９２】

【表１】

| | 体積平均による50%径（μｍ） | 2D/3 以下の粒子含有量（体積%） | SF-1 | 比抵抗値（Ωcm） | 1000/4πにおける磁化の強さ（Am$^2$/kg） |
|---|---|---|---|---|---|
| コートキャリア１ | 33 | 3.2 | 113 | 7×10$^{13}$ | 41 |
| コートキャリア２ | 13 | 4.7 | 112 | 2×10$^{14}$ | 40 |
| コートキャリア３ | 70 | 4.4 | 115 | 5×10$^{13}$ | 43 |
| コートキャリア４ | 33 | 9.4 | 126 | 3×10$^{12}$ | 57 |
| コートキャリア５ | 38 | 4.1 | 126 | 3×10$^{12}$ | 57 |
| コートキャリア６ | 36 | 4.2 | 139 | 2×10$^{12}$ | 57 |
| コートキャリア７ | 36 | 4.4 | 115 | 2×10$^{16}$ | 18 |
| コートキャリア８ | 34 | 3.9 | 118 | 8×10$^{6}$ | 47 |
| コートキャリア９ | 38 | 4.4 | 116 | 5×10$^{14}$ | 102 |

【０２９３】

以下に、帯電ローラの製造方法を説明する。

【０２９４】

（帯電ローラの製造例１）

ＥＰＤＭ１００質量部に対し、導電性カーボンブラック４０質量部、パラフィンオイル５０質量部と発泡剤、架橋剤及びその他の配合剤を適量添加、混練し、導電性コンパウンド１を作製した。次に、直径６ｍｍのステンレス製芯金に前記

コンパウンドを加硫成形した後、外径を研磨し、厚さ３ｍｍの発泡体である弾性層１を作製した。

【０２９５】

次に、エーテル系熱可塑性ウレタンエラストマー（アスカーＣ硬度；６２）１０質量部に導電性カーボンブラック１４．５質量部を配合し、加圧式ニーダーを用い１８０℃で１０分間溶融混練した。更に冷却後、粉砕機にて粉砕した後、単軸押出機を用いてペレット化した。

【０２９６】

このペレットを押出機を用いて、内径が１０．５［ｍｍ］、肉厚５００［μｍ］のシームレスチューブを得た。このチューブを以下チューブＡと呼称する。

【０２９７】

更に、同じペレットを用いて、熱プレスにより直径５ｍｍ、厚み３ｍｍの円板状シートを作製し、前記弾性層１の軟化剤であるパラフィンオイルに７日間浸漬放置した。このシートで放置前後の重量変化率及び体積抵抗率を測定したところ、重量変化率は０．０３％であり、体積抵抗率は放置前で１．９×$10^6$Ωｃｍ、放置後で２．０×$10^6$Ωｃｍと殆ど変化はなかった。

【０２９８】

これとは別に、エチレンブチレンゴム分子鎖の片端にポリスチレン分子鎖、もう逆端にオレフィン結晶が共有結合で結び付いた熱可塑性エラストマー（アスカーＣ硬度；６２）１００質量部の導電性カーボンブラック１４質量部を配合し、加圧式ニーダーを用い２００℃で１０分間溶融混練した。更に冷却後、粉砕機にて粉砕した後、単軸押出機を用いてペレット化した。更に、このペレットを押出機を用いて、内径が１１．５［ｍｍ］、肉厚２００［μｍ］のシームレスチューブを得た。このチューブを以下チューブＢと呼称する。

【０２９９】

続いて、チューブＡにエアーを吹き込み外径を拡大しつつ、弾性層１を挿入してチューブを被覆した後、チューブＢをその外側に同様の方法で被覆して帯電ローラ１を得た。

【０３００】

得られた帯電ローラ１の各特性は以下の通りであった。

【０３０１】

電気抵抗値；

低温低湿環境（温度１５℃、湿度１０％、以下Ｌ／Ｌ環境）１．２ＭΩ

高温高湿環境（温度３２．５℃、湿度８０％、以下Ｈ／Ｈ環境）１．０ＭΩ

表面硬度；６２度（アスカーＣ）

【０３０２】

電気抵抗値は、帯電ローラの外周に１０ｍｍ幅のアルミニウム箔を密着させて巻き付け、芯金とアルミ箔間に直流電圧２５０Ｖを印加し、抵抗計ＨＩＯＫＩ３１１９ＤＩＧＩＴＡＬ　ＭΩ　ＨＩＴＥＳＴＥＲ（日置電機製）を使用して測定した値である。

【０３０３】

表面硬度（アスカーＣ）は、アスカーＣゴム硬度計（高分子計器（株）社製）を用いて行い、５点平均で数値を求めたものである。なお、測定は片側５００ｇ荷重で測定する。

【０３０４】

（帯電ローラの製造例２）

製造例１において、チューブＡに使う熱可塑性エラストマーのアスカーＣ硬度を２５度、チューブＢに使う熱可塑性エラストマーのアスカーＣ硬度を２５度とする以外は同様にして、帯電ローラ２を得た。

【０３０５】

（帯電ローラの製造例３）

製造例１において、チューブＡに使う熱可塑性エラストマーのアスカーＣ硬度を８６度、チューブＢに使う熱可塑性エラストマーのアスカーＣ硬度を８６度とする以外は同様にして、帯電ローラ３を得た。

【０３０６】

（帯電ローラの製造例４）

製造例１において、チューブＡに使う熱可塑性エラストマーのアスカーＣ硬度を３５度、チューブＢに使う熱可塑性エラストマーのアスカーＣ硬度を３５度と

する以外は同様にして、帯電ローラ４を得た。

【０３０７】

（帯電ローラの製造例５）

製造例１において、チューブＡに使う熱可塑性エラストマーのアスカーＣ硬度を７７度、チューブＢに使う熱可塑性エラストマーのアスカーＣ硬度を７７度とする以外は同様にして、帯電ローラ５を得た。

【０３０８】

以下に、本発明に使用される無機微粉体の製造方法について説明する。

【０３０９】

（無機微粉体の製造例１）

市販のシリカ微粒子アエロジル＃９０（日本アエロジル社製）１００質量部に対して、ヘキサメチルジシラザン１０質量部およびポリジメチルシロキサン１０質量部により疎水化処理を行い、処理後に解砕処理および分級処理を行い粒度調整を行い、シリカ微粉末（１）（平均一次粒径４０ｎｍ、実測ＢＥＴ６４$m^2$／ｇ）を得た。

【０３１０】

以下に、トナーの製造方法について説明する。

【０３１１】

（トナーの製造例１）

本発明に用いるシアントナーは、次の如くして調製した。高速撹拌装置ＴＫ－ホモミキサーを備えた２リットル用四つ口フラスコ中に、イオン交換水９１０質量部とポリビニルアルコール１質量部を添加し回転数を１２０００回転に調整し、６０℃に加温せしめ分散剤系とした。

【０３１２】

一方、分散質系は、

| | |
|---|---|
| スチレン単量体 | １６５質量部 |
| ｎ－ブチルアクリレート単量体 | ３５質量部 |
| フタロシアニン顔料 | １０質量部 |
| （Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ１５：３） | |

飽和ポリエステル樹脂　　１０質量部
（ビスフェノールＡとテレフタル酸との重縮合物、酸価１０、
ガラス転移点７０℃）
ｔ－ブチルサリチル酸金属塩　　３質量部
ジビニルベンゼン　　０．２質量部
低軟化点物質　　３０質量部
（パラフィンワックスＭｗ＝１２００，Ｍｎ＝７５０，Ｍｗ／Ｍｎ＝１．６）

上記混合物をアトライターを用い３時間分散させた後、重合開始剤である２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）５質量部を添加した分散物を、上記分散媒中に投入し回転数を維持しつつ１２分間造粒した。その後高速撹拌器からプロペラ撹拌羽根に撹拌器を代え内温を６５℃に昇温させ５０回転で重合を１０時間継続した。

【０３１３】

重合終了後スラリーを冷却し、水洗、乾燥をしてシアン粒子（１）を得た。得られたシアン粒子（１）をコールターカウンターにより粒度分布を測定したところ、体積平均径は６．８μｍであった。

【０３１４】

得られたシアン粒子（１）１００質量部に対し、
シリカ微粉末（１）（平均一次粒径４０ｎｍ、ＢＥＴ６４$m^2$／ｇ）を０．６質量部；
ポリジメチルシロキサンにより疎水化処理を行ったシリカ微粉末（２）（平均一次粒径１３ｎｍ、ＢＥＴ１３５$m^2$／ｇ）を０．３質量部；
そしてヘキサメチルジシラザンにより疎水化処理を行ったチタニア微粉末（１）（平均一次粒径３０ｎｍ、ＢＥＴ１１０$m^2$／ｇ）を０．３質量部加え、三井鉱山社製ヘンシェルミキサーを用いて均一拡散しシアントナー（１）を得た。物性を表２及び３に示す。

【０３１５】

（トナーの製造例２乃至１７）

製造例１におけるシアン粒子（１）に対して、それぞれ表２及び３に示す物性

を有するように、疎水化処理方法、解砕方法、および分級方法を変えて得られた微粉末を外添することによりシアントナー（２）乃至（１７）を得た。

【０３１６】

（トナーの製造例１８）

スチレン－２－エチルヘキシルアクリレート－ジビニルベンゼン共重合体（ガラス転移点６５℃）　１００質量部

フタロシアニン顔料（Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ１５：３）　７質量部

飽和ポリエステル樹脂（ビスフェノールＡとテレフタル酸との重縮合物、酸価１０　ガラス転移点６５℃）　５質量部

ジアルキルサリチル酸金属化合物　１質量部

低軟化点物質（パラフィンワックスＭｗ＝１２００，Ｍｎ＝７５０，Ｍｗ／Ｍｎ＝１．６）　８質量部

上記混合物をヘンシェルミキサーで予備混合し、二軸押出混練機により温度１３０℃にて溶融混練し、冷却後、ハンマーミルを用いて粗粉砕し、次いでエアージェット方式による微粉砕機で粉砕した。これを分級してシアン粒子（２）を得た。この時、粒子の平均円形度は０．９３７であった。

【０３１７】

このシアン粒子（２）に対し、製造例１と同様に外添を行いシアントナー（１８）を得た。

【０３１８】

（トナーの製造例１９）

製造例１８におけるシアン粒子（２）に対して、羽根が回転して機械式に処理を行う形式の表面処理装置を用いて球形化処理を行いシアン粒子（３）を得た。この時、粒子の平均円形度は０．９５５であった。

【０３１９】

このシアン粒子（３）に対し、製造例１と同様に外添を行いシアントナー（１９）を得た。

【０３２０】

（トナーの製造例２０）

着色剤としてマゼンタ着色剤（Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２）、イエロー着色剤（Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９３）、またはブラック着色剤（グラフトカーボンブラック）を使用することを除いて、製造例１と同様にしてマゼンタトナー（１）、イエロートナー（１）およびブラックトナー（１）を調製した。

【０３２１】

【表２】

| トナーNo. | トナー粒子 | | 外添剤(A) | | | | | | | | | 外添剤(B) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | トナー重量平均粒径（μm） | トナー粒子平均円形度 | 外添剤種(A) | 外添剤(A)一次粒子粒径(nm) | 外添剤(A)BET比表面積($m^2/g$) | 外添剤(A)添加量(部) | 0.04μm以上1μm未満の比率(%) | 20μm以上2000μm未満の比率(%) | 1μm以上100μm未満のピークの半値幅（μm） | レーザー式粒度計：体積平均粒径（μm） | 外添剤(A)オイル処理量(部/100部) | 外添剤種(B) | 外添剤(B)一次粒子粒径(nm) | 外添剤(B)BET比表面積($m^2/g$) | 外添剤(B)添加量(部) |
| シアントナー1 | 6.8 | 0.978 | シリカ(1) | 40 | 64 | 0.6 | 42.5 | 8.3 | 15 | 8 | 15 | シリカ(2) | 13 | 135 | 0.3 |
| シアントナー2 | 6.8 | 0.978 | シリカ(3) | 40 | 72 | 0.6 | 16.8 | 9.1 | 17 | 9 | 15 | シリカ(2) | 13 | 135 | 0.3 |
| シアントナー3 | 6.8 | 0.978 | シリカ(4) | 40 | 68 | 0.6 | 74.2 | 7.6 | 14 | 7 | 15 | シリカ(2) | 13 | 135 | 0.3 |
| シアントナー4 | 6.8 | 0.978 | シリカ(6) | 40 | 78 | 0.6 | 67.4 | 6.9 | 3 | 5 | 15 | シリカ(2) | 13 | 135 | 0.3 |
| シアントナー5 | 6.8 | 0.978 | シリカ(7) | 40 | 59 | 0.6 | 35.7 | 14.2 | 38 | 11 | 15 | シリカ(2) | 13 | 135 | 0.3 |
| *シアントナー6 | 6.8 | 0.978 | － | － | － | － | － | － | － | － | － | シリカ(2) | 13 | 135 | 0.6 |
| *シアントナー7 | 6.8 | 0.978 | シリカ(8) | 55 | 65 | 0.6 | 62.7 | 13.7 | 23 | 18 | 15 | シリカ(2) | 13 | 135 | 0.3 |
| *シアントナー8 | 3.8 | 0.975 | シリカ(9) | 40 | 72 | 0.6 | 5.7 | 17.6 | 19 | 9 | 15 | シリカ(2) | 13 | 135 | 0.3 |
| *シアントナー9 | 11.5 | 0.974 | シリカ(10) | 40 | 76 | 0.6 | 91.4 | 10.6 | 14 | 8 | 15 | シリカ(2) | 13 | 135 | 0.3 |
| *シアントナー10 | 6.8 | 0.978 | シリカ(11) | 40 | 51 | 0.6 | 38.2 | 36.5 | 27 | 11 | 15 | シリカ(2) | 13 | 135 | 0.3 |
| シアントナー11 | 6.8 | 0.978 | シリカ(12) | 60 | 35 | 0.6 | 27.1 | 10.4 | 21 | 14 | 15 | アルミナ(1) | 70 | 55 | 0.6 |
| シアントナー12 | 6.8 | 0.978 | シリカ(13) | 40 | 25 | 0.6 | 35.9 | 11.7 | 23 | 16 | 15 | シリカ(2) | 13 | 135 | 0.3 |
| シアントナー13 | 6.8 | 0.978 | シリカ(14) | 40 | 130 | 0.6 | 53.6 | 5.4 | 7 | 4 | 15 | チタニア(2) | 15 | 220 | 0.6 |
| シアントナー14 | 6.8 | 0.978 | シリカ(1) | 40 | 72 | 0.04 | 42.5 | 8.3 | 15 | 7 | 15 | シリカ(2) | 13 | 135 | 2.2 |
| シアントナー15 | 6.8 | 0.978 | シリカ(1) | 40 | 72 | 1.2 | 42.5 | 8.3 | 15 | 7 | 15 | シリカ(2) | 13 | 135 | 0.08 |
| シアントナー16 | 6.8 | 0.978 | シリカ(15) | 40 | 84 | 0.6 | 63.4 | 6.1 | 13 | 0.07 | 2 | シリカ(2) | 13 | 135 | 0.3 |
| シアントナー17 | 6.8 | 0.978 | シリカ(16) | 40 | 57 | 0.6 | 22.5 | 15.2 | 22 | 29 | 38 | シリカ(2) | 13 | 135 | 0.3 |
| シアントナー18 | 6.8 | 0.937 | シリカ(1) | 40 | 72 | 0.6 | 42.5 | 8.3 | 15 | 7 | 15 | シリカ(2) | 13 | 135 | 0.3 |
| シアントナー19 | 6.8 | 0.955 | シリカ(1) | 40 | 72 | 0.6 | 42.5 | 8.3 | 15 | 7 | 15 | シリカ(2) | 13 | 135 | 0.3 |

トナーNo.中 *印は比較用トナー

【０３２２】

【表３】

| トナーNo. | 他の外添剤 | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 外添剤種 | 外添剤<br>一次粒子粒径<br>(nm) | 外添剤<br>BET比表面積<br>($m^2/g$) | 外添剤<br>添加量<br>(部) |
| シアントナー1 | チタニア(1) | 30 | 110 | 0.3 |
| シアントナー2 | チタニア(1) | 30 | 110 | 0.3 |
| シアントナー3 | チタニア(1) | 30 | 110 | 0.3 |
| シアントナー4 | チタニア(1) | 30 | 110 | 0.3 |
| シアントナー5 | チタニア(1) | 30 | 110 | 0.3 |
| *シアントナー6 | チタニア(1) | 30 | 110 | 0.3 |
| *シアントナー7 | チタニア(1) | 30 | 110 | 0.3 |
| *シアントナー8 | チタニア(1) | 30 | 110 | 0.3 |
| *シアントナー9 | チタニア(1) | 30 | 110 | 0.3 |
| *シアントナー10 | チタニア(1) | 30 | 110 | 0.3 |
| シアントナー11 | — | — | — | — |
| シアントナー12 | チタニア(1) | 30 | 110 | 0.3 |
| シアントナー13 | — | — | — | — |
| シアントナー14 | — | — | — | — |
| シアントナー15 | — | — | — | — |
| シアントナー16 | チタニア(1) | 30 | 110 | 0.3 |
| シアントナー17 | チタニア(1) | 30 | 110 | 0.3 |
| シアントナー18 | チタニア(1) | 30 | 110 | 0.3 |
| シアントナー19 | チタニア(1) | 30 | 110 | 0.3 |

トナーNo.中　*印は比較用トナー

【０３２３】

＜実施例１＞

シアントナー１とコートキャリア１とをトナー濃度８％で混合してシアン二成分系現像剤１を作製した。

【０３２４】

次に、市販の複写機ＧＰ５５（キヤノン製）の現像装置を図６に示す如く改造し、現像スリーブとしては$\phi$１６mmのＳＵＳスリーブをサンドブラスト処理によって表面形状をＲｚ＝９．０に調整したものを使用した。

【０３２５】

また本例においてはトナー帯電制御手段を装備しており、印加電圧は－８００Ｖとした。帯電部材としては帯電ローラ３１を用いている。この帯電ローラは、感光ドラム３６方向に付勢して感光ドラムの表面に対して所定の押圧力をもって圧接させており、感光ドラムの回転に従動して回転する。感光ドラムと帯電ローラとの圧接部が帯電部（帯電ニップ部）である。

【０３２６】

さらに本例において、帯電ローラに対する帯電バイアス電圧４４は直流電圧（Ｖｄｃ）と交流電圧（Ｖａｃ）とを重畳した振動電圧である。

【０３２７】

より具体的には、

直流電圧；－５００Ｖ

交流電圧；周波数ｆ１０００Ｈｚ、ピーク間電圧Ｖｐｐ１４００Ｖ、正弦波とを重畳した振動電圧であり、感光ドラム３６の周面は－５００Ｖ（暗電位Ｖｄ）に一様に接触帯電処理される。

【０３２８】

クリーニングユニットを取り外し、現像コントラスト２５０Ｖ、カブリとの反転コントラスト－１５０Ｖに設定し、非連続の交流電界を有する現像バイアスを印加し前述のシアン二成分系現像剤１を使用し、高温高湿下（Ｈ／Ｈ：３０℃／８０％）および低温低湿下（Ｌ／Ｌ：１５℃／１０％）で画出しを行い、さらに画像面積比率１０％のオリジナル原稿を用いて、１万枚の連続複写を行った結果を表４および５に示した。

【０３２９】

表４および５より、上述の画像形成手段は、画質も良好で、連続複写による画像変化や部材汚染も小さく、トナー飛散も問題なく非常に良好であることがわかる。

【０３３０】

[現像性評価方法]

（画像濃度変化）

画像濃度はマクベス濃度計またはカラー反射濃度計（例えばＣｏｌｏｒｒｅｆｌｅｃｔｉｏｎ　ｄｅｎｓｉｔｏｍｅｔｅｒ　Ｘ－ＲＩＴＥ　４０４Ａｍａｎｕｆａｃｔｕｒｅｄ　ｂｙ　Ｘ－Ｒｉｔｅ　Ｃｏ．）で測定する。

【０３３１】

初期濃度と一万枚耐久後の濃度の差で評価する。

Ａ：０．１％以下

Ｂ：０．１％を超え０．２％以下

Ｃ：０．２％を超え０．３％以下

Ｄ：０．３％を超える

【０３３２】

（カブリの測定）

カブリの測定は、ＲＥＦＬＥＣＴＯＭＥＴＥＲ　ＭＯＤＥＬ　ＴＣ－６ＤＳ（東京電色社製）を用い測定し、下記式により算出した。カブリ値は少ない方が良好である。

カブリ（反射率；％）＝

（標準紙の反射率；％）－（サンプルの白べた部の反射率；％）

Ａ：１．２％以下

Ｂ：１．２％を超え１．６％以下

Ｃ：１．６％を超え２．０％以下

Ｄ：２．０％を超える

【０３３３】

（帯電量変化）

帯電量変化は、現像容器内の現像剤の耐久初期及び１万枚通紙後の帯電量値の変化量を下記評価基準に基づいて評価した。

Ａ：変化量が１０％以下。

Ｂ：変化量が１０％を超え１５％以下。

Ｃ：変化量が１５％を超え２０％以下。

Ｄ：変化量が２０％を超える。

【０３３４】

（帯電ローラ汚れ）

帯電ローラ汚れは、ローラ表面を目視で観察し、さらに画像欠陥を観察し、下記評価基準に基づいて評価した。

Ａ：ローラ表面、画像ともに欠陥は全く認められない。

Ｂ：耐久後半、ローラ表面に汚れが若干認められるが、画像には現れない。

Ｃ：耐久後半、ローラ表面に汚れが若干認められ、画像にも若干のムラが生ずる。

Ｄ：耐久後半、ローラ表面の汚れがひどく、画像にもムラが生ずる。

【０３３５】

（転写効率）

転写効率は、１万枚通紙後の現像剤を図１に示す画像形成装置を用い、Ｎ／Ｎ条件下、感光体に現像したトナー坪量に対する紙上に転写したトナー坪量の割合を下記評価基準に基づいて評価した。

Ａ：９０％以上。

Ｂ：８０％を超え９０％未満。

Ｃ：７０％を超え８０％未満。

Ｄ：７０％未満。

【０３３６】

（ベタ均一性）

得られた転写紙上のベタ部画像は５点の濃度差でＡ、Ｂ、Ｃ、Ｄと評価した。

Ａ：０．１％以下

Ｂ：０．１％を超え０．２％以下

Ｃ：０．２％を超え０．３％以下

Ｄ：０．３％を超える

【０３３７】

（ドラム削れ）

ドラム削れは、ドラム表面を目視で観察し、さらに画像欠陥を観察し、下記評価基準に基づいて評価した。

Ａ：ドラム表面、画像ともに欠陥は全く認められない。

Ｂ：耐久後半、ドラム表面光沢の低下が若干認められるが、画像には現れない。
Ｃ：耐久後半、ドラム表面に傷が若干認められ、画像にも若干のスジが生ずる。
Ｄ：耐久後半、ドラム表面に深い傷が認められ、画像にもスジが生ずる。

【０３３８】

（ドラム融着）

ドラム融着は、ドラム表面を目視で観察し、さらに画像欠陥を観察し、下記評価基準に基づいて評価した。

Ａ：ドラム表面、画像ともに欠陥は全く認められない。
Ｂ：耐久後半、ドラム表面に汚れが若干認められるが、画像には現れない。
Ｃ：耐久後半、ドラム表面に汚れが若干認められ、画像にも若干のムラが生ずる。
Ｄ：耐久後半、ドラム表面の汚れがひどく、画像にもムラが生ずる。

【０３３９】

＜実施例２乃至１９、および比較例１乃至５＞

実施例１において、表４、５に示すようなナンバーのトナーとコートキャリアと帯電ローラを使用すること以外は同様にして評価を行った。評価結果を表４、５に示す。

【０３４０】

＜実施例２０＞

実施例１に変えてトナー帯電制御手段を取り外すこと以外、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表４、５に示す。

【０３４１】

＜実施例２１＞

実施例１に変えてトナー帯電制御手段を取り外し、クリーニングブレードを装着すること以外、実施例１と同様にして評価を行った。結果を表４、５に示す。

【０３４２】

＜実施例２２および２３＞

実施例１に変えて感光ドラムの最表面層樹脂をポリアリレート樹脂から表４、５に示す分子量のポリエステル樹脂にすること以外、実施例１と同様にして評価

を行った。結果を表４、５に示す。

【０３４３】

＜実施例２４＞

実施例１において、使用したシアン二成分系現像剤と同様にして、イエロートナー１を用いてイエロー二成分系現像剤、マゼンタトナー１を用いてマゼンタ二成分系現像剤、ブラックトナー１を用いてブラック二成分系現像剤をそれぞれ得た。上記４色の二成分系現像剤を図７に示す構成の画像形成装置を入れ、２００００枚のフルカラー画出しを行ったところ、実施例１同様に良好な結果が得られた。

【０３４４】

【表４】

(H/H)

| | ﾄﾅｰNo. | ｺｰﾄｷｬﾘｱNo. | 帯電ﾛｰﾗｰNo. | 帯電ﾛｰﾗｰ表面硬度 | 感光ﾄﾞﾗﾑ最表層結着樹脂種 | 感光ﾄﾞﾗﾑ最表層結着樹脂分子量 | ｸﾘｰﾆﾝｸﾞﾌﾞﾚｰﾄﾞ有無 | ﾄﾅｰ帯電制御手段有無 | 画像濃度変化 | 1万枚通紙後ｶﾌﾞﾘ | 帯電量変化 | 帯電ﾛｰﾗｰ汚れ | 転写効率 | ﾍﾞﾀ均一性 | ﾄﾞﾗﾑ削れ | ﾄﾞﾗﾑ融着 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例１ | 1 | 1 | 1 | 62 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | A | A | A | A | A | A | A | A |
| 実施例２ | 2 | 1 | 1 | 62 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | B | A | B | A | B | A | A | A |
| 実施例３ | 3 | 1 | 1 | 62 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | A | A | B | B | A | A | A | B |
| 実施例４ | 4 | 1 | 1 | 62 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | B | A | B | A | B | A | A | A |
| 実施例５ | 5 | 1 | 1 | 62 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | A | A | B | B | A | A | B | B |
| 実施例６ | 11 | 1 | 4 | 35 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | B | C | B | B | C | C | B | B |
| 実施例７ | 12 | 1 | 5 | 77 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | A | A | B | B | A | B | B | B |
| 実施例８ | 13 | 7 | 1 | 62 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | A | C | C | C | A | C | A | C |
| 実施例９ | 14 | 1 | 1 | 62 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | B | C | B | B | C | B | B | B |
| 実施例１０ | 15 | 1 | 1 | 62 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | B | B | C | C | A | A | B | C |
| 実施例１１ | 16 | 8 | 1 | 62 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | B | C | B | B | C | B | B | C |
| 実施例１２ | 17 | 9 | 1 | 62 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | B | B | C | C | C | B | C | B |
| 実施例１３ | 18 | 4 | 1 | 62 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | B | A | B | C | C | B | C | C |
| 実施例１４ | 19 | 5 | 1 | 62 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | A | A | A | B | B | B | B | B |
| 実施例１５ | 1 | 2 | 1 | 62 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | B | B | C | A | A | B | C | B |
| 実施例１６ | 1 | 3 | 1 | 62 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | B | B | B | A | A | B | B | B |
| 実施例１７ | 1 | 6 | 1 | 62 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | B | B | C | A | A | B | C | B |
| 実施例１８ | 1 | 1 | 2 | 25 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | A | A | A | C | A | C | B | C |
| 実施例１９ | 1 | 1 | 3 | 85 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | A | A | A | C | A | C | C | B |
| 実施例２０ | 1 | 1 | 1 | 62 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 無 | A | A | A | C | A | C | B | C |
| 実施例２１ | 1 | 1 | 1 | 62 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 有 | 無 | A | A | A | A | A | A | B | A |
| 実施例２２ | 1 | 1 | 1 | 62 | ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙ | 58,000 | 無 | 有 | A | A | A | B | C | B | C | B |
| 実施例２３ | 1 | 1 | 1 | 62 | ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙ | 220,000 | 無 | 有 | A | A | A | A | B | C | B | C |
| 比較例１ | 6 | 1 | 1 | 58 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | D | A | C | A | D | B | A | A |
| 比較例２ | 7 | 1 | 1 | 58 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | B | A | A | C | B | B | B | D |
| 比較例３ | 8 | 1 | 1 | 58 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | B | D | D | C | D | C | B | C |
| 比較例４ | 9 | 1 | 1 | 58 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | B | C | C | C | B | B | D | D |
| 比較例５ | 10 | 1 | 1 | 58 | ﾎﾟﾘｱﾘﾚｰﾄ | 150,000 | 無 | 有 | B | C | C | C | B | B | D | D |

【０３４５】

【表５】

| | トナーNo. | コートキャリアNo. | 帯電ローラーNo. | 帯電ローラー表面硬度 | 感光ドラム最表層結着樹脂種 | 感光ドラム最表層結着樹脂分子量 | クリーニングブレード有無 | トナー帯電制御手段有無 | 画像濃度変化 | 1万枚通紙後カブリ | 帯電量変化 | 帯電ローラー汚れ | 転写効率 | ベタ均一性 | ドラム削れ | ドラム融着 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例1 | 1 | 1 | 1 | 62 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | A | A | A | A | A | A | A | A |
| 実施例2 | 2 | 1 | 1 | 62 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | B | A | B | A | B | A | A | A |
| 実施例3 | 3 | 1 | 1 | 62 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | A | A | B | B | A | A | A | B |
| 実施例4 | 4 | 1 | 1 | 62 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | B | A | B | A | B | A | A | A |
| 実施例5 | 5 | 1 | 1 | 62 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | A | A | B | B | A | A | B | B |
| 実施例6 | 11 | 1 | 4 | 35 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | B | C | B | B | C | C | B | B |
| 実施例7 | 12 | 1 | 5 | 77 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | A | A | B | B | A | B | B | B |
| 実施例8 | 13 | 7 | 1 | 62 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | A | C | C | C | A | C | A | C |
| 実施例9 | 14 | 1 | 1 | 62 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | B | C | B | B | C | B | B | B |
| 実施例10 | 15 | 1 | 1 | 62 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | B | B | C | C | A | A | B | C |
| 実施例11 | 16 | 8 | 1 | 62 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | B | C | B | B | C | B | B | C |
| 実施例12 | 17 | 9 | 1 | 62 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | B | B | C | C | C | B | C | B |
| 実施例13 | 18 | 4 | 1 | 62 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | B | A | B | C | C | B | C | C |
| 実施例14 | 19 | 5 | 1 | 62 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | A | A | A | B | B | B | B | B |
| 実施例15 | 1 | 2 | 1 | 62 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | B | B | C | A | A | B | C | B |
| 実施例16 | 1 | 3 | 1 | 62 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | B | B | B | A | A | B | B | B |
| 実施例17 | 1 | 6 | 1 | 62 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | B | B | C | A | A | B | C | B |
| 実施例18 | 1 | 1 | 2 | 25 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | A | A | A | C | A | C | B | C |
| 実施例19 | 1 | 1 | 3 | 85 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | A | A | A | C | A | C | C | B |
| 実施例20 | 1 | 1 | 1 | 62 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 無 | A | A | A | C | A | C | B | C |
| 実施例21 | 1 | 1 | 1 | 62 | ポリアリレート | 150,000 | 有 | 無 | A | A | A | A | A | A | B | A |
| 実施例22 | 1 | 1 | 1 | 62 | ポリエステル | 58,000 | 無 | 有 | A | A | A | B | C | B | C | B |
| 実施例23 | 1 | 1 | 1 | 62 | ポリエステル | 220,000 | 無 | 有 | A | A | A | A | B | C | B | C |
| 比較例1 | 6 | 1 | 1 | 58 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | D | A | C | A | D | B | A | A |
| 比較例2 | 7 | 1 | 1 | 58 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | B | A | A | C | B | B | B | D |
| 比較例3 | 8 | 1 | 1 | 58 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | B | D | D | C | D | C | B | C |
| 比較例4 | 9 | 1 | 1 | 58 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | B | C | C | C | B | B | D | D |
| 比較例5 | 10 | 1 | 1 | 58 | ポリアリレート | 150,000 | 無 | 有 | B | C | C | C | B | B | D | D |

(L/L)

【０３４６】

【発明の効果】

本発明のトナーにおいては、トナー表面に外添処理を行う外添剤の粒径を所定の分布とし、さらにその外添剤を疎水化処理することにより，部材や感光ドラムを汚染したり、傷つけたりすることが少なく、多数枚の連続プリントを行っても、画像濃度が安定し、カブリのない耐久安定性にすぐれた画像形成方法が得られる。

【０３４７】

更に、表面硬度を規定した導電性弾性層を有する帯電ローラを用いた画像形成装置において、粒径および球形度を規定したコートキャリアとからなる二成分現像剤を用いることにより、多数枚の連続プリントを行っても、画像濃度が安定し、カブリのない耐久安定性にすぐれたクリーナレス方式の画像形成方法が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図１】

本発明に適用されうる画像形成装置の一例を示す概略説明図である。

【図２】

本発明に適用されうる帯電ローラの一例を示す概略説明図である。

【図３】

本発明に適用されうる電子写真感光体の一例を示す概略説明図である。

【図４】

本発明に適用されうる電子写真感光体の他の一例を示す概略説明図である。

【図５】

本発明に適用されうる電子写真感光体の他の一例を示す概略説明図である。

【図６】

本発明に適用されうる画像形成装置の他の一例を示す概略説明図である。

【図７】

本発明に適用されうる画像形成方法を実施可能なフルカラー画像形成装置を示す概略説明図である。

【符号の説明】

１　感光ドラム



2　帯電ローラ

3　露光手段

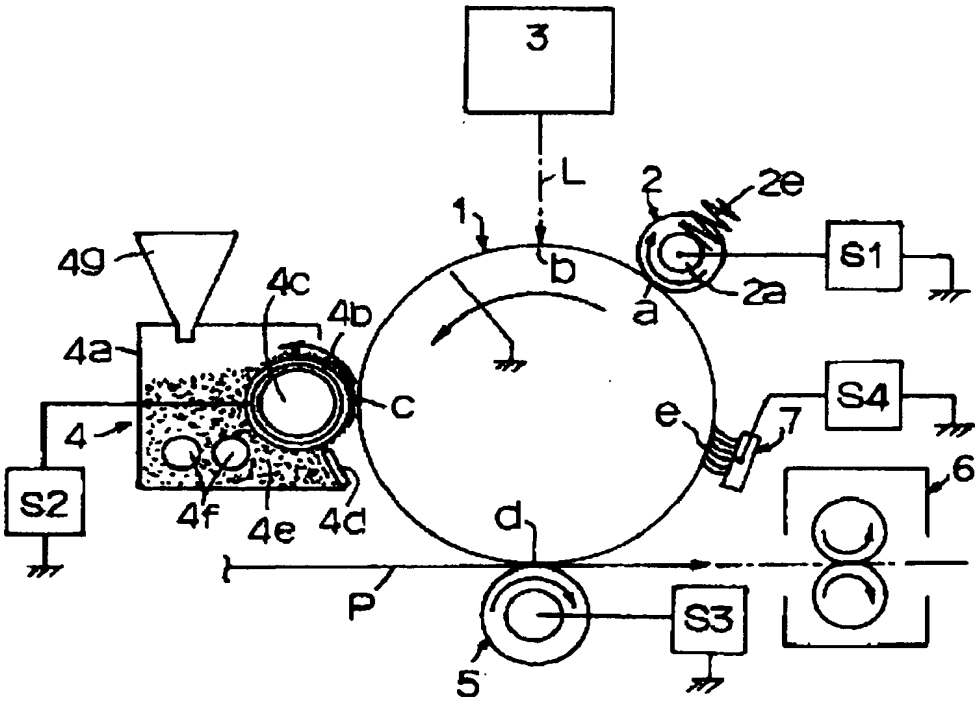
4　現像手段

5　転写ローラ

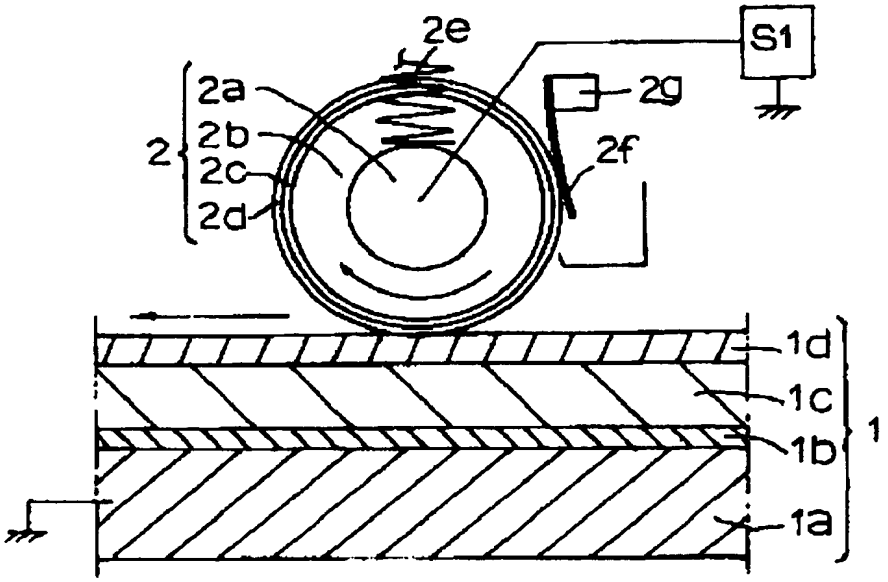
6　定着手段

【書類名】　図面

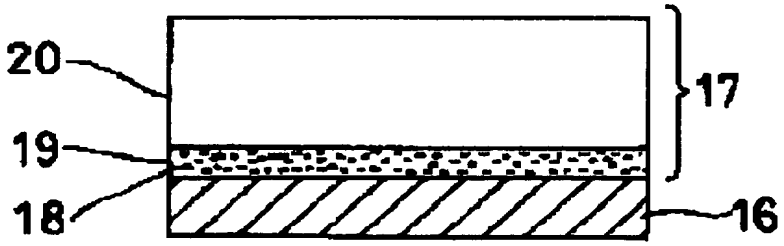
【図１】



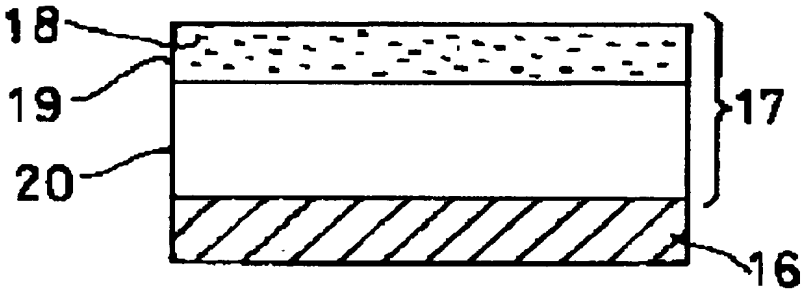
【図２】



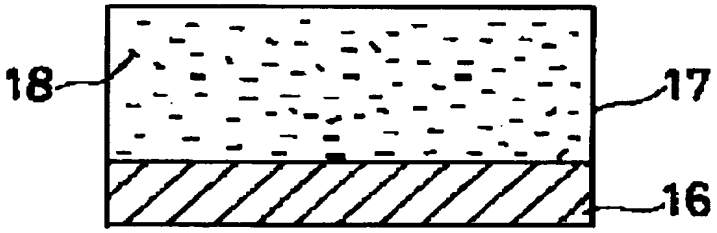

【図３】



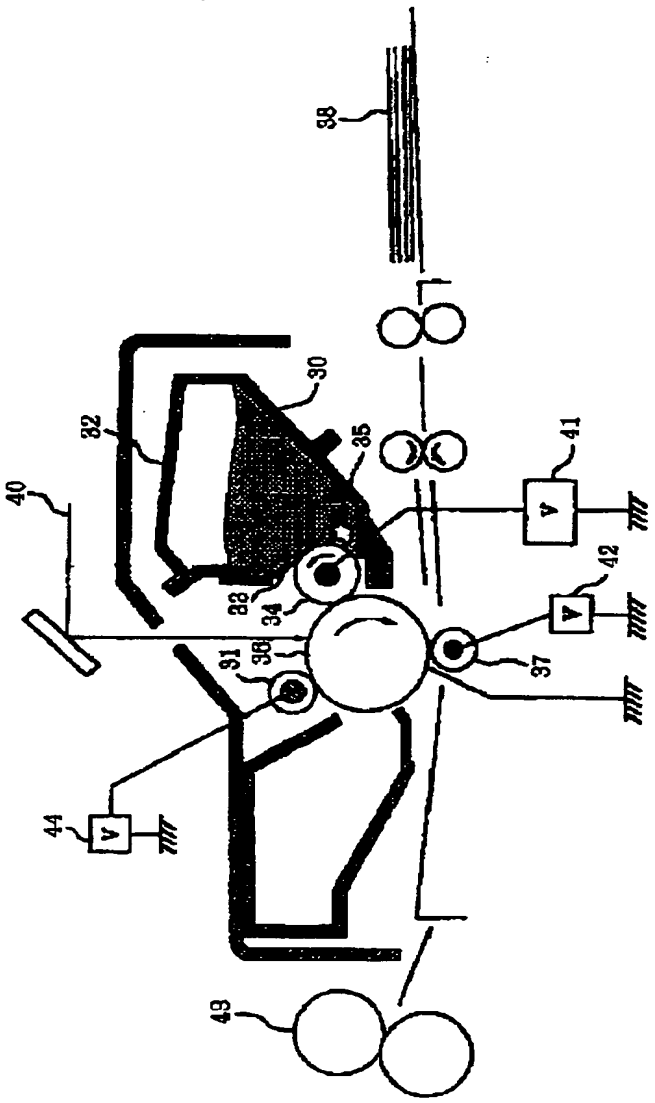
【図４】



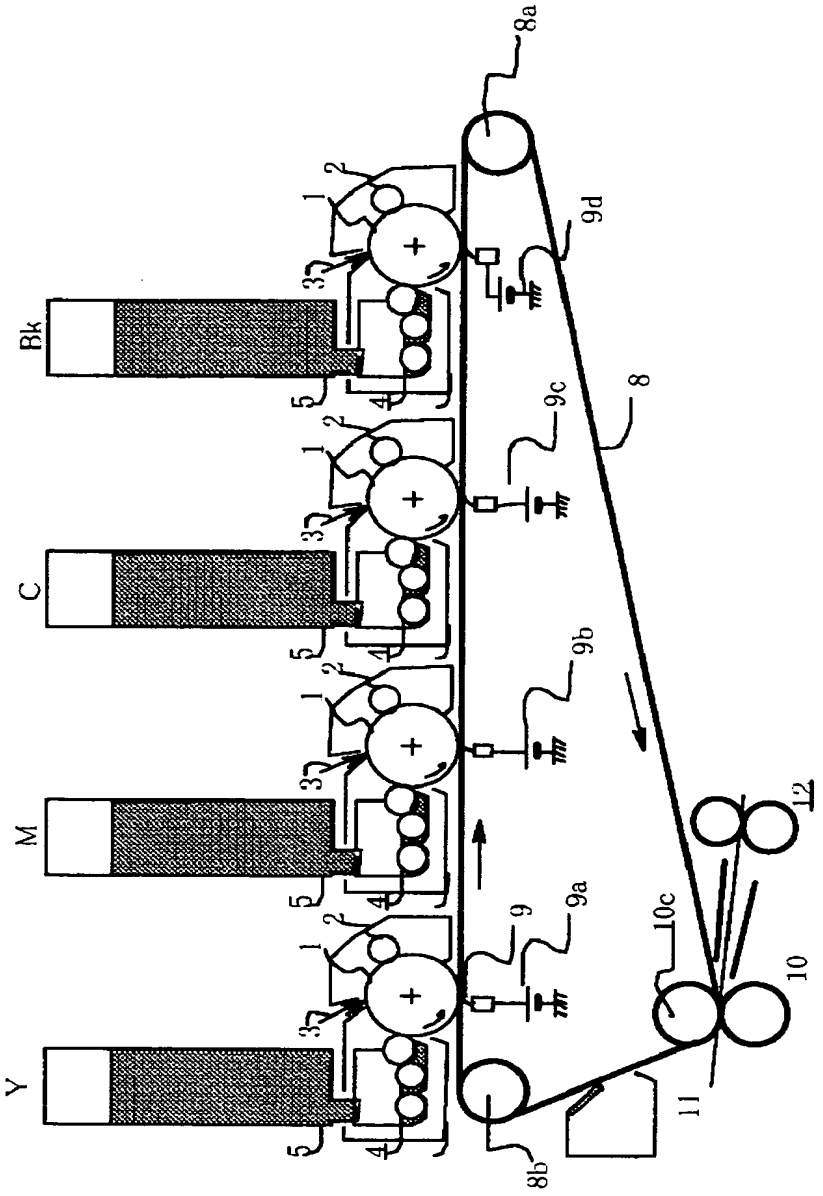

【図５】



【図６】



【図７】



【書類名】　　要約書

【要約】

【課題】　多数枚の連続プリントを行っても、トナー転写性に優れ、カブリのない耐久安定性にすぐれた外添剤、トナー、および画像形成方法を提供することにある。

【解決手段】　少なくともトナー粒子及び外添剤を有するトナーであって、

該トナー粒子は、重量平均粒径が４～９μｍであり、

該外添剤として少なくとも、疎水化処理されたシリカ微粉体（Ａ）を有し、

該シリカ微粉体（Ａ）はレーザー回折型粒度分布計による体積平均粒度分布において、少なくとも０．０４μｍ以上１μｍ未満と１μｍ以上１００μｍ未満の範囲にそれぞれピークを有し、全ピークに対する０．０４μｍ以上１μｍ未満の頻度比率が１０％乃至８０％であり、全ピークに対する２０μｍ以上２０００μｍ未満の頻度比率が１６％未満であることを特徴とする。

【選択図】　　なし

特願２００２－２９０５２６

# 出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　［０００００１００７］

１．変更年月日　　１９９０年　８月３０日
［変更理由］　　新規登録
住　所　　東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
氏　名　　キヤノン株式会社